



①⑨ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 195 04 224 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 195 04 224.7  
㉑ Anmeldetag: 9. 2. 95  
㉒ Offenlegungstag: 24. 8. 95

⑥ Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**C 07 C 69/78**

C 07 C 69/712  
C 07 C 69/54  
C 07 C 43/176  
C 09 K 19/42  
C 09 K 19/38  
C 09 K 19/06  
C 08 G 59/14  
C 08 G 59/20  
C 08 F 20/18  
C 08 F 16/12  
G 09 F 9/35  
// C 07 M 7:00 (C 07 D  
405/10,303:12,  
213:24,239:26)

**DE 195 04 224 A 1**

③① Unionspriorität: ③② ③③ ③①  
23.02.94 EP 941026981

⑦① Anmelder:  
Merck Patent GmbH, 64293 Darmstadt, DE

⑦② Erfinder:  
Goulding, Mark, Poole, GB

⑤④ Flüssigkristallines Material

⑤⑦ Die Erfindung betrifft ein flüssigkristallines Material in Form eines anisotropen Gels aus einem polymerisierten monotropen oder enantiotropen flüssigkristallinen Material und einem niedermolekularen flüssigkristallinen Material, wobei das polymerisierte Material a) ein permanent orientiertes Netzwerk im niedermolekularen flüssigkristallinen Material b) bildet, gekennzeichnet durch (Co)polymerisation einer chiralen, polymerisierbaren Verbindung, eine Anzeigezelle mit solch einem Material, neue bifunktionelle reaktive chirale Verbindungen, neue chirale Vinylether sowie (co)polymerisierbare Vorstufenmaterialien.

**DE 195 04 224 A 1**

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein flüssigkristallines Material in Form eines anisotropen Gels aus einem polymerisierten monotropen oder enantiotropen flüssigkristallinen Material und einem niedermolekularen flüssigkristallinen Material, wobei das polymerisierte Material a) ein permanent orientiertes Netzwerk im niedermolekularen flüssigkristallinen Material b) bildet, dadurch gekennzeichnet, daß das polymerisierte Material a) durch (Co)polymerisation einer chiralen, polymerisierbaren Verbindung erhältlich ist.

Weiterhin betrifft die Erfindung eine Anzeigezelle aus zwei lichtdurchlässigen einander gegenüberliegenden Platten als Träger, die auf den sich gegenüberliegenden Vorderseiten mit einer Elektrode aus lichtdurchlässigem Material versehen sind, die eine Orientierungsschicht und eine zwischen den Plattenenden befindliche Dichtungsmasse aufweist, wobei in den z. B. in Form eines Ringes vorliegenden Raum zwischen den Platten und der Dichtungsmasse ein flüssigkristallines Material eingebracht wird.

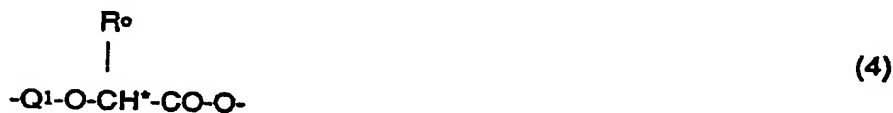
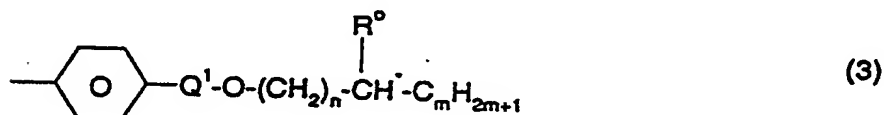
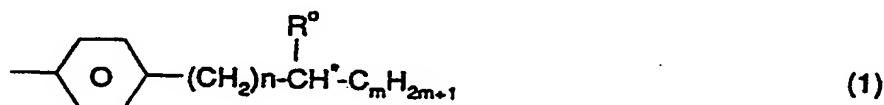
In der Europäischen Patentanmeldung EP 451 905 ist ein flüssigkristallines Material in Form eines anisotropen Gels aus einem polymerisierten flüssigkristallinen Material und einem niedermolekularen nematischen flüssigkristallinen Material beschrieben.

Mit der vorliegenden Erfindung erhält man ein wie im 1. Abschnitt beschriebenes flüssigkristallines Material, worin das polymerisierte Material a) ein permanent orientiertes Netzwerk im niedermolekularen flüssigkristallinen Material b) bildet, dadurch gekennzeichnet, daß das niedermolekulare flüssigkristalline Material b) eine cholesterische Phase aufweist. Vorzugsweise bildet das Material b) eine kontinuierliche Phase um das Netzwerk aus dem Material a).

Bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung bestehen aus:

a) einem flüssigkristallinen Material, wobei das Material a) aus chiralen (Meth)acrylaten, Epoxidverbindungen, Vinyletherverbindungen und Thiolverbindungen ausgewählt ist,

b) einem flüssigkristallinen Material, wobei das Material a) ein flüssigkristallines Material ist, das mit einem Strukturelement ausgewählt aus den Formeln 1 bis 4:



worin

$\text{R}^\circ$   $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ , F, Cl, CN oder  $\text{CF}_3$ ,

$\text{Q}^1$  und  $\text{Q}^2$  jeweils unabhängig CO oder eine Einfachbindung,

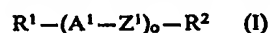
$n$  0, 1 oder 2,

$m$  eine ganze Zahl zwischen 1 und 10 und

$o$  1, 2 oder 3 bedeuten,

polymerisiert wurde,

c) einem flüssigkristallinen Material, wobei das Material b) mindestens eine Verbindung der Formel I



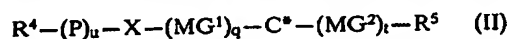
enthält, worin

$R^1$  und  $R^2$  jeweils unabhängig geradkettiges oder verzweigtes Alkyl oder Alkenyl mit bis zu 16 C-Atomen, worin eine oder zwei nichtbenachbarte  $CH_2$ -Gruppen auch durch  $-O-$ ,  $-CO-O-$ ,  $-O-CO-$  oder  $-O-CO-O-$  ersetzt sein können, eines von  $R^1$  und  $R^2$  auch F, Cl,  $CF_3$ ,  $OCF_3$ ,  $OCF_2H$  oder CN bedeuten können, wobei  $R^1$  vorzugsweise Alkyl oder Alkoxy mit 1 bis 7 C-Atomen und  $R^2$  vorzugsweise CN bedeuten,

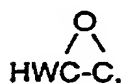
$A^1$  und  $A^2$  jeweils unabhängig gegebenenfalls fluoriertes 1,4-Phenylen, worin eine oder zwei  $CH$ -Gruppen durch N oder 1,4-Cyclohexylen ersetzt sein können, worin eine oder zwei nichtbenachbarte  $CH_2$ -Gruppen durch O ersetzt sein können, vorzugsweise gegebenenfalls durch 1-2 F-Atome substituiertes 1,4-Phenylen oder 1,4-Cyclohexylen,

$Z^1$  und  $Z^2$  jeweils unabhängig  $-CO-O-$ ,  $-O-CO-$ ,  $-OCH_2-$ ,  $-CH_2O-$ ,  $-CH_2CH_2-$ ,  $-C\equiv C-$ ,  $-C\equiv C-C\equiv C-$  oder eine Einfachbindung, vorzugsweise  $-CO-O-$  oder eine Einfachbindung und o 1, 2 oder 3 bedeuten,

d) einem flüssigkristallinen Material nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Material a) aus einer chiralen, polymerisierbaren Verbindung der Formel (II)



erhältlich ist, worin



$CH_2=CH-O-$  oder  $HS-CH_2-(CH_2)_m-COO-$  mit W gleich H, Cl oder Alkyl mit 1-5 C-Atomen und m gleich 1-7,

P Alkylen mit bis zu 12 C-Atomen, wobei eine oder mehrere nichtbenachbarte  $CH_2$ -Gruppen auch durch  $-O-$  ersetzt sein können,

x  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-COO-$ ,  $-OCO-$  oder eine Einfachbindung,

$R^5$  einen gegebenenfalls durch Halogen einfach oder mehrfach substituierten Alkylrest mit bis zu 15 C-Atomen bedeuten, wobei eine oder mehrere  $CH_2$ -Gruppen in diesen Resten jeweils unabhängig voneinander auch derart durch  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-CO-$ ,  $-OCO-$ ,  $-CO-O-$  oder  $-O-CO-O-$  ersetzt sein können, daß Sauerstoffatome nicht direkt miteinander verknüpft sind, oder  $R^5$  kann auch eine der für  $R^4-(P)_u-X-$  angegebenen Bedeutungen besitzen,

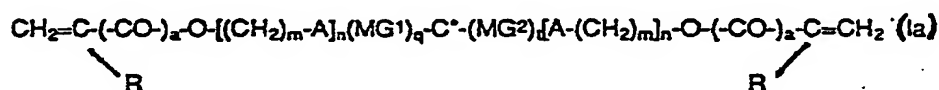
$MG^1$  und  $MG^2$  jeweils unabhängig ein aromatisches Ringsystem oder eine mesogene Gruppe aus zwei oder mehr, gegebenenfalls durch Brückengruppen verknüpften Ringsystemen,

$C^*$  eine optisch aktive, vorzugsweise aus den Strukturelementen 1 bis 4 ausgewählte Gruppe,

q und t jeweils unabhängig 0 oder 1 und

u 0 oder 1 bedeuten,

vorzugsweise worin das Material a) aus einem Bisacrylat oder Bisvinylether der Formel Ia



erhältlich ist, worin

R H,  $CH_3$  oder Cl,

A  $-O-$ ,  $-CO-O-$ ,  $-O-CO-$  oder eine Einfachbindung,

$C^*$  eine aus den Strukturelementen 2 und 4 ausgewählte optisch aktive Gruppe bedeuten,

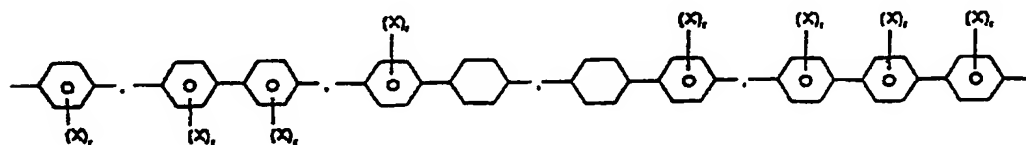
q und t die angegebene Bedeutung besitzen,

a 0 oder 1,

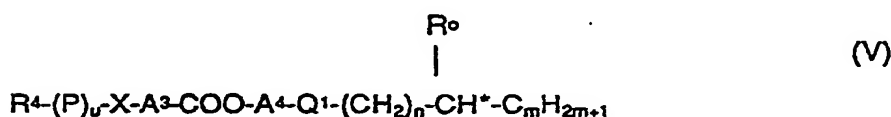
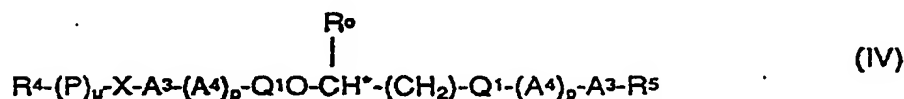
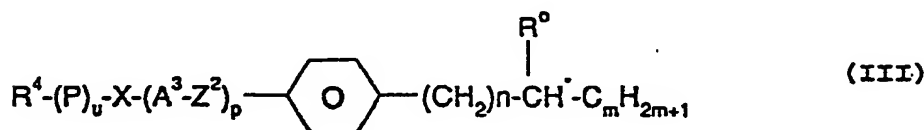
s eine ganze Zahl zwischen 1 und 6 und

n und m ganze Zahlen zwischen 0 und 20 bedeuten,

$MG^1$  und  $MG^2$  aus



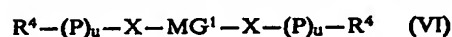
mit X gleich CN oder F und r gleich 0, 1 oder 2 ausgewählt sind,  
e) einem flüssigkristallinen Material, worin das Material a) durch (Co)polymerisation mindestens einer chiralen Verbindung ausgewählt aus den Formeln III bis V



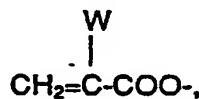
erhältlich ist, worin  
R<sup>o</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, P, X, o, Q<sup>1</sup>, Q<sup>2</sup>, n, u und m die angegebene Bedeutung besitzen,  
R<sup>3</sup> die für R<sup>1</sup> angegebene Bedeutung besitzt,  
A<sup>3</sup> und A<sup>4</sup> die für A<sup>1</sup> angegebene Bedeutung besitzen,  
Z<sup>2</sup> die für Z<sup>1</sup> angegebene Bedeutung besitzt und  
p 0, 1 oder 2 bedeutet,  
insbesondere worin das Material a) durch Polymerisation mindestens einer chiralen mesogenen Verbindung  
erhältlich ist, worin R<sup>o</sup> CH<sub>3</sub> oder C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> bedeutet,  
f) einem flüssigkristallinen Material, worin das Material a) im Gel in einer Menge von 1—50 Gew. -%,  
insbesondere 2—10 Gew. -% vorliegt.

Weiterhin betrifft die Erfindung eine Anzeigezelle aus zwei lichtdurchlässigen einander gegenüberliegenden Platten als Träger, die auf den sich gegenüberliegenden Vorderseiten mit einer Elektrode aus lichtdurchlässigem Material versehen sind, wobei die Elektrode eine Orientierungsschicht und eine zwischen den Plattenenden befindliche Dichtungsmasse aufweist und in den Raum zwischen den Platten und der Dichtungsmasse ein flüssigkristallines Material eingebracht wird, dadurch gekennzeichnet, wobei das flüssigkristalline Material aus mindestens zwei verschiedenen flüssigkristallinen Materialien wie in Ansprüchen 1—6 angegeben besteht.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein copolymerisierbares Vorstufenmaterial aus mindestens einer bifunktionellen reaktiven achiralen Verbindung der Formel VI

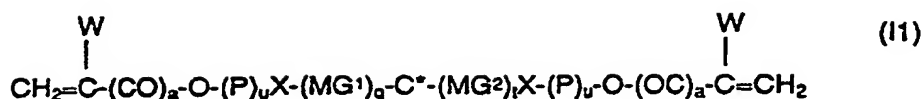


worin  
R<sup>4</sup>, X, P und u die oben angegebene Bedeutung besitzen und  
MG<sup>1</sup> eine mesogene Gruppe ist,  
und mindestens einer monoreaktiven chiralen Verbindung der Formel I, vorzugsweise ausgewählt aus den Formeln III bis V, vorzugsweise einem Material aus mindestens einer bifunktionellen reaktiven achiralen Verbindung der Formel VI und mindestens einer reaktiven chiralen Verbindung der Formel I, worin  
R<sup>4</sup> einen Acrylatrest der Formel



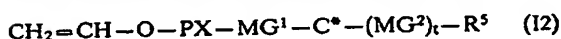
bedeutet  
worin W die in Anspruch 3 angegebene Bedeutung besitzt, oder einem Material aus mindestens einer Verbindung der Formel VI und mindestens einer Verbindung der Formel I, worin R<sup>4</sup> einen Vinyletherrest der Formel  
CH<sub>2</sub>=CH—O— bedeutet. Bevorzugte Ausführungsformen bestehen aus:  
einem copolymerisierbaren Material, worin mindestens eine reaktive chirale Verbindung der Formel I ein Strukturelement der Formel I aufweist, insbesondere mit n gleich 1, R<sup>o</sup> gleich CH<sub>3</sub> und m gleich 2.

Des weiteren betrifft die Erfindung bifunktionelle reaktive chirale Verbindungen der Formel II,



worin

W, P, X, MG<sup>1</sup>, MG<sup>2</sup>, a, q, u und t die angegebene Bedeutung besitzen und C\* eine optisch aktive Gruppe ist und aus den Strukturelementen 2 und 4 ausgewählt ist, sowie chirale polymerisierbare Verbindungen der Formel I2



worin P, X, MG<sup>1</sup>, MG<sup>2</sup>, C\* und t die angegebene Bedeutung besitzen.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein cholesterischer Film, der durch folgende Schritte erhältlich ist:

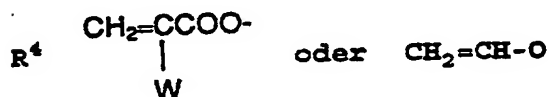
- Ausrichtung des copolymerisierbaren Vorstufenmaterials nach Ansprüchen 8 bis 10 oder einer bifunktionellen reaktiven chiralen Verbindung der Formeln I1 oder I2 im monomeren Zustand in Gegenwart eines UV-Initiators und gegebenenfalls eines Zusatzstoffs und
- in-situ-UV-Polymerisation des erhaltenen ausgerichteten Vorstufenmaterials.

Die Erfindung betrifft weiterhin reaktive chirale Verbindungen der Formel I3



worin

P, X, MG<sup>1</sup>, Q<sup>1</sup>, Q<sup>2</sup> und R<sup>5</sup> die angegebene Bedeutung besitzen und



bedeutet, vorzugsweise

worin

Q<sup>1</sup> und Q<sup>2</sup> Einfachbindungen sind, insbesondere

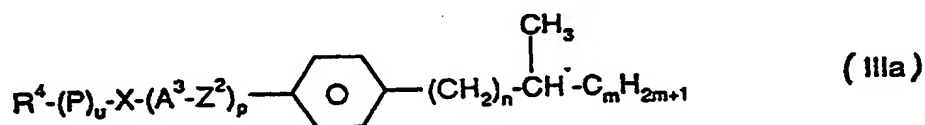
worin

R<sup>5</sup> Alkyl oder Alkenyl mit bis zu 15 C-Atomen bedeutet und

worin

R<sup>3</sup> und m die angegebene Bedeutung besitzen.

Des weiteren betrifft die Erfindung reaktive chirale Verbindungen der Formel IIIa



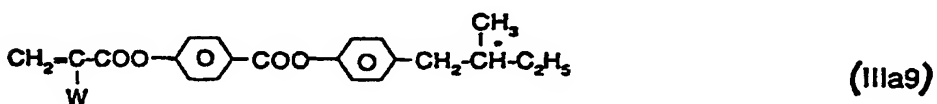
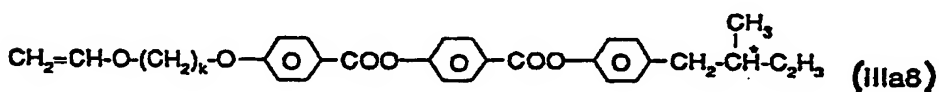
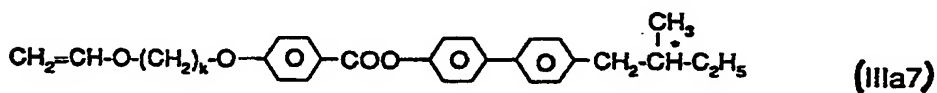
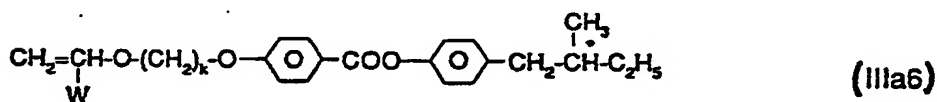
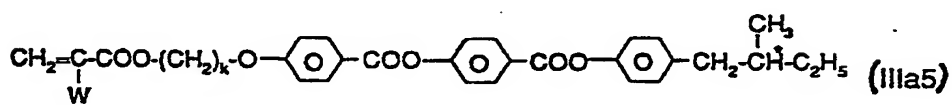
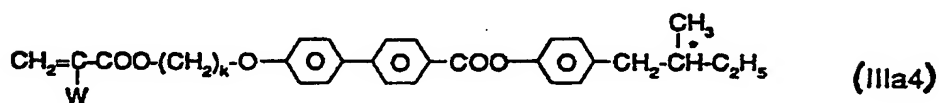
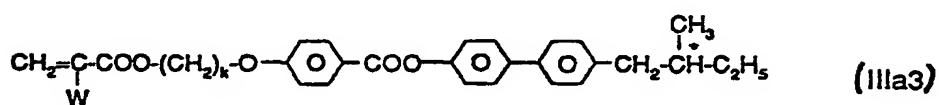
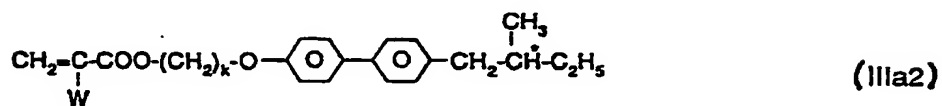
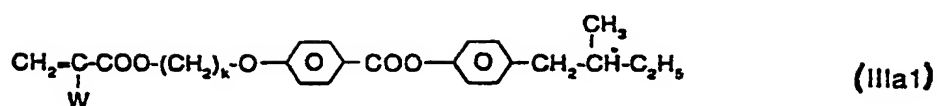
worin

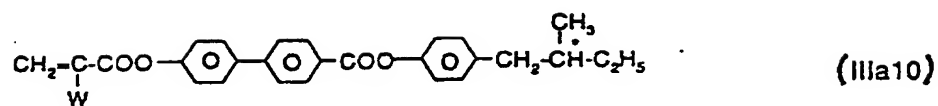
R<sup>4</sup>, P, X, A<sup>3</sup>, Z<sup>2</sup>, u und n die für Formel III gegebene Bedeutung besitzen,

p 1 oder 2 und

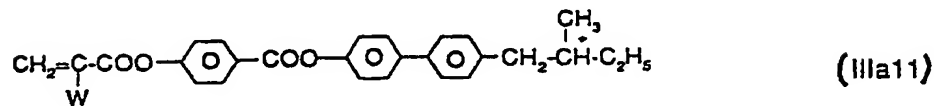
m eine ganze Zahl zwischen 2 und 10, insbesondere worin m 2 und n 1 bedeuten.

Als Verbindungen der Formel IIIa sind solche der Formeln IIIa1 bis IIIa23 bevorzugt

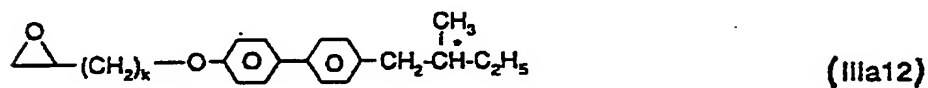




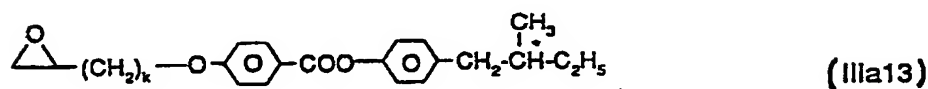
5



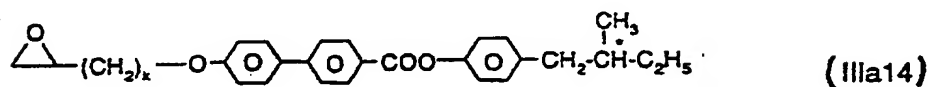
10



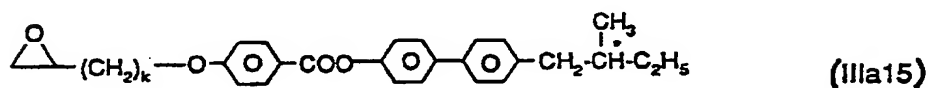
15



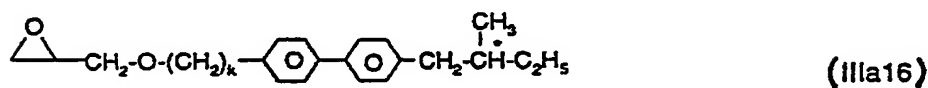
20



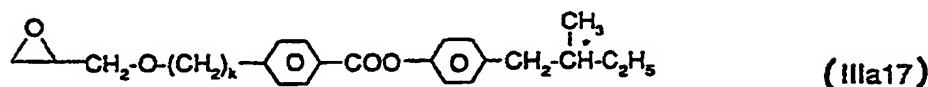
25



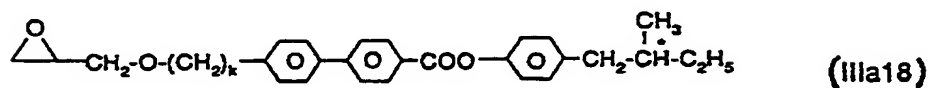
30



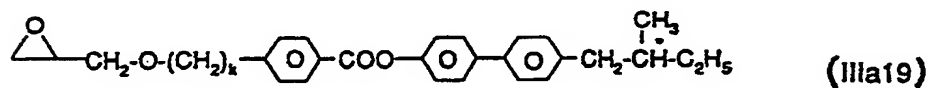
35



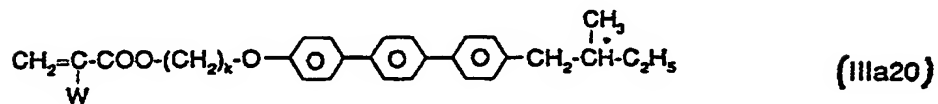
40



45



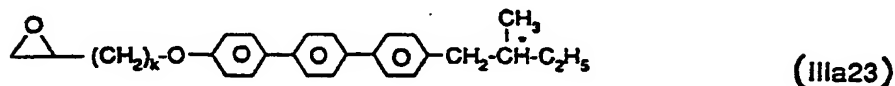
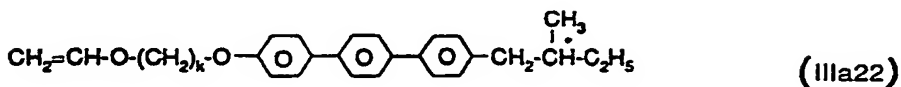
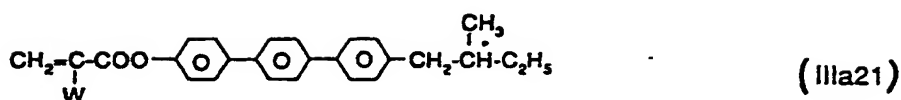
50



55

60

65

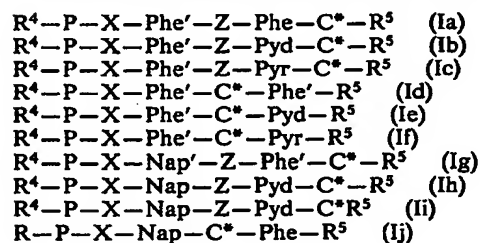


worin W die angegebene Bedeutung besitzt, k eine ganze Zahl zwischen 2 und 10 bedeutet und die Phenylenringe gegebenenfalls durch Fluor substituiert sind.

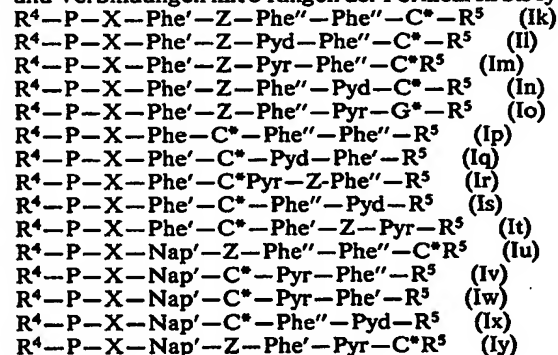
Ähnliche niedermolekulare mesogene Verbindungen mit einem Strukturelement ausgewählt aus den Formeln 1 bis 4 sind bekannt oder lassen sich analog zu bekannten Verfahren herstellen. Beispiele hierfür sind:

- 1) GB 1 556 994, GB 1 592 161 und GB 1 603 076
- 2) GB 1 603 076
- 3) EP 0 168 043
- 4) WO 94/00 532.

Die Formel I umfaßt chirale reaktive flüssigkristalline Verbindungen mit 2 Ringen der Formeln Ia—Ij



und Verbindungen mit 3 Ringen der Formeln Ik bis Iy

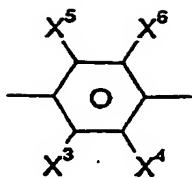


worin

$\text{R}^4$ ,  $\text{R}^5$ , P, X und C die angegebene Bedeutung besitzen, Pyd Pyrimidin-2,5-diyl und Pyr Pyridin-2,5-diyl bedeuten. Z bedeutet  $-\text{CO}-\text{O}-$ ,  $-\text{O}-\text{CO}-$ ,  $-\text{CH}_2\text{O}-$ ,  $-\text{OCH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ,  $-\text{C}=\text{C}-$  oder eine Einfachbindung.

Bei den Verbindungen der Formeln Ia—Iy bedeutet Phe' eine 1,4-Phenylengruppe





5

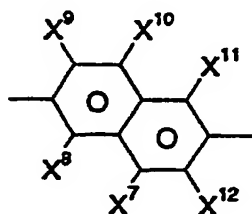
worin

10

$X^3-X^6$  unabhängig voneinander H oder Halogen oder Methyl bedeuten.

Bei den Verbindungen der Formeln Ia—Iy bedeutet Phe' eine gegebenenfalls durch CN oder Halogen einfach oder mehrfach substituierte 1,4-Phenylengruppe und bei den Formeln Ig—Ij und Iu—Iy bedeutet Nap' eine Naphthalin-2,6-diyl-Gruppe

15



20

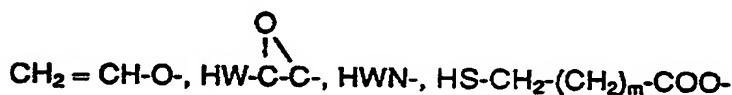
25

die nicht substituiert ist oder worin bis zu 4 der  $X^7-X^{12}$  unabhängig voneinander Halogen und die anderen H bedeuten.

Die Verbindungen der Formeln Ia—It sind bevorzugt. Besonders bevorzugt sind die Verbindungen der Formeln Ia—If, Ik—It, insbesondere die Verbindungen der Formeln Ia, Id, Ik, Ip und Ig.

30

Bei den Verbindungen der Formeln Ia—Iy bedeutet  $R^4 CH_2 = W-COO-$ ,



35

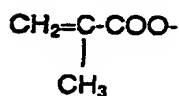
mit  $W = H, Cl$  oder Alkyl mit 1—5 C-Atomen und  $m = 1-7$ .

Vorzugsweise bedeutet  $R^4$  eine Vinylethergruppe, eine Acrylatgruppe, eine Aminogruppe oder eine Mercapto-  
tongruppe, wobei die folgenden Bedeutungen für  $R^4$  besonders bevorzugt sind:

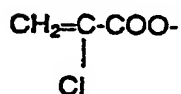
40

R<sup>4</sup>-1

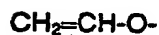
45

R<sup>4</sup>-2

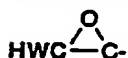
50

R<sup>4</sup>-3

55

R<sup>4</sup>-4R<sup>4</sup>-5R<sup>4</sup>-6

60

R<sup>4</sup>-7R<sup>4</sup>-8

65

mit Alkyl gleich  $C_1-C_3$ -Alkyl und  $m$  gleich 1—5.

Bei den Verbindungen der Formeln Ia—Iy bedeutet die eine Art Abstandshalter darstellende Gruppe P Alkyl mit bis zu 24 C-Atomen, wobei eine oder mehrere nichtbenachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen auch durch O ersetzt sein können.

Bedeutet P Alkyl, so kann P geradkettig oder verzweigt sein. Besonders bevorzugt als P sind Ethylen, Propylen, Butylen, 1-Methylpropylen, 2-Methylpropylen, Pentylen, 1-Methylbutylen, 2-Methylbutylen, Hexylen, 2-Ethylbutylen, 1,3-Dimethylbutylen, Heptylen, 1-Methylhexylen, 2-Methylhexylen, 3-Methylhexylen, 4-Methylhexylen, 5-Methylhexylen, 6-Methylhexylen, Octylen, 3-Ethylhexylen, Nonylen, 1-Methyloctylen, 2-Methyloctylen, 7-Methyloctylen, Decylen, Undecylen, Dodecylen, 2-Methylundecylen, 2,7,5-Trimethylnonylen oder 3-Propylnonylen.

Bedeutet P Mono- oder Polyoxaalkyl, so kann P geradkettig oder verzweigt sein. P bedeutet insbesondere 1-Oxaethylen, 1-Oxapropylen, 2-Oxapropylen, 1-Oxabutylen, 2-Oxabutylen, 1,3-Dioxabutylen, 1-Oxapentylen, 2-Oxapentylen, 3-Oxapentylen, 2-Oxa-3-methylbutylen, 1-Oxa-hexylen, 2-Oxa-hexylen, 3-Oxa-hexylen, 1,3-Dioxa-hexylen, 1,4-Dioxa-hexylen, 1,5-Dioxa-hexylen, 1-Oxa-heptylen, 2-Oxa-heptylen, 1,3-Dioxa-heptylen, 1,4-Dioxa-heptylen, 1,5-Dioxa-heptylen, 1,6-Dioxa-heptylen, 1,3,5-Trioxa-heptylen, 1-Oxa-octylen, 2-Oxa-octylen, 3-Oxa-octylen, 4-Oxa-octylen, 1,3-Dioxa-octylen, 1,4-Dioxanonylen, 1,4-Dioxadecylen, 1,4-Dioxaundecylen und 1,3,5-Trioxadodecylen.

X bedeutet —O—, —S—, —COO—, —OCO— oder eine Einfachbindung und insbesondere —O—, —COO—, —OCO— oder eine Einfachbindung. Falls X —O—, —S— oder —OCO— bedeutet, so ist die zu Q benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppe nicht durch —O— ersetzt.

Vorzugsweise bedeutet Z —COO—, —CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>— oder eine Einfachbindung, insbesondere —CO—O— oder eine Einfachbindung.

R<sup>5</sup> kann einen gegebenenfalls durch Halogen einfach oder mehrfach substituierten Alkylrest mit bis zu 15 C-Atomen bedeuten, wobei eine oder mehrere CH<sub>2</sub>-Gruppen in diesen Resten jeweils unabhängig voneinander auch derart durch —O—, —S—, —CO—, —OCO—, —COO— oder —O—COO— ersetzt sein können, daß Sauerstoffatome nicht direkt miteinander verknüpft sind.

Bedeutet R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und/oder R<sup>5</sup> jeweils unabhängig einen Alkylrest oder Alkoxyrest, so kann dieser geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise ist er geradkettig und weist 2, 3, 4, 5, 6, 7 oder 8 Kohlenstoffatome auf und bedeutet daher vorzugsweise Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Ethoxy, Propoxy, Butoxy, Pentoxy, Hexoxy, Heptoxy oder Octoxy, und weiterhin Methyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Penta-decyl, Methoxy, Nonoxy, Decoxy, Undecyloxy, Dodecyloxy, Tridecyloxy oder Tetradecyloxy.

Bedeutet R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und/oder R<sup>5</sup> jeweils unabhängig Oxaalkyl, so handelt es sich vorzugsweise um geradkettiges 2-Oxapropyl (= Methoxymethyl), 2-Oxabutyl (= Ethoxymethyl) oder 3-Oxabutyl (= 2-Methoxyethyl), 2-, 3- oder 4-Oxapentyl, 2-, 3-, 4- oder 5-Oxa-hexyl, 2-, 3-, 4-, 5- oder 6-Oxa-heptyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- oder 7-Oxa-octyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- oder 8-Oxa-nonyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8- oder 9-Oxa-decyl.

Als chirale Reste —C\*—R<sup>5</sup> sind jeweils unabhängig 2-Butyl (= 1-Methylpropyl), 2-Methylbutyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 2-Ethylhexyl, 2-Propylpentyl, 2-Octyl, insbesondere 2-Methylbutyl, 2-Methylbutoxy, 2-Methylpentoxy, 3-Methylpentoxy, 2-Ethylhexoxy, 1-Methylhexoxy, 2-Octyloxy, 2-Oxa-3-methylbutyl, 3-Oxa-4-methylpentyl, 4-Methylhexyl, 2-Nonyl, 2-Decyl, 2-Dodecyl, 6-Methyloctoxy, 6-Methyloctanoyloxy, 5-Methylheptyloxy, 2-Methylbutyryloxy, 3-Methylvaleryloxy, 4-Methylhexanoyloxy, 2-Chlorpropionyloxy, 2-Chlor-3-methylbutyryloxy, 2-Chlor-4-methylvaleryloxy, 2-Chlor-3-methylvaleryloxy, 2-Methyl-3-oxapentyl, 2-Methyl-3-oxa-hexyl, 1-Methoxypropyl-2-oxy, 1-Ethoxypropyl-2-oxy, 1-Propoxypropyl-2-oxy, 1-Butoxypropyl-2-oxy, 2-Fluordecyloxy, 2-Fluordecyloxy bevorzugt.

R<sup>5</sup> kann ebenfalls eine der für R<sup>4</sup>—P—X— oben angegebenen Bedeutungen aufweisen. Falls R<sup>5</sup> einen gegebenenfalls substituierten Alkylrest bedeutet, so ist R<sup>4</sup> vorzugsweise eine Vinyl- oder Acrylatgruppe, während bei R<sup>5</sup> gleich R<sup>4</sup>—P—X alle oben für R<sup>4</sup> angegebenen Bedeutungen bevorzugt sind.

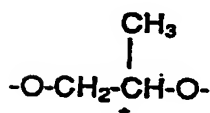
Die Verbindungen der Formel I sind z. T. neu und z. T. zum Beispiel aus der EP 0 399 279 oder der US-PS 5 252 251 bekannt.

Diese Veröffentlichungen betreffen jedoch ferroelektrische flüssigkristalline Polymere.

Es findet sich kein Hinweis auf Materialien, bei denen das polymerisierte Material ein Netzwerk bildet oder auf bifunktionelle reaktive chirale Verbindungen und auch nicht auf chirale Vinyletherderivate.

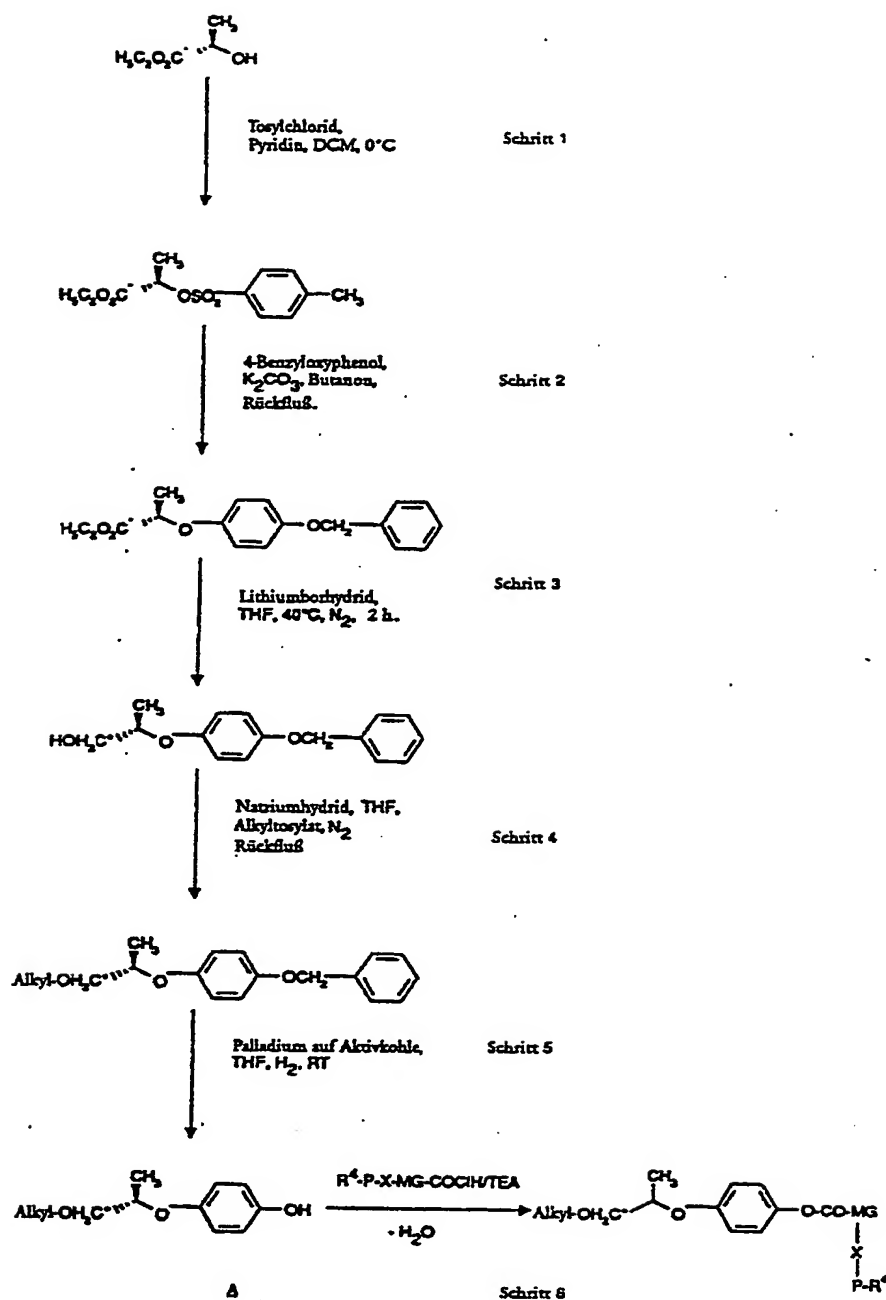
Von G. Galli et al., Makromol. Chem. 187, 289—296 (1986) wird ein auf 3-Methylhexan-1,6-diol basierendes chirales Bisacrylat beschrieben, das kein thermochromes Verhalten zeigt.

Die Verbindungen der Formel I, worin C\* eine Gruppe der Formel



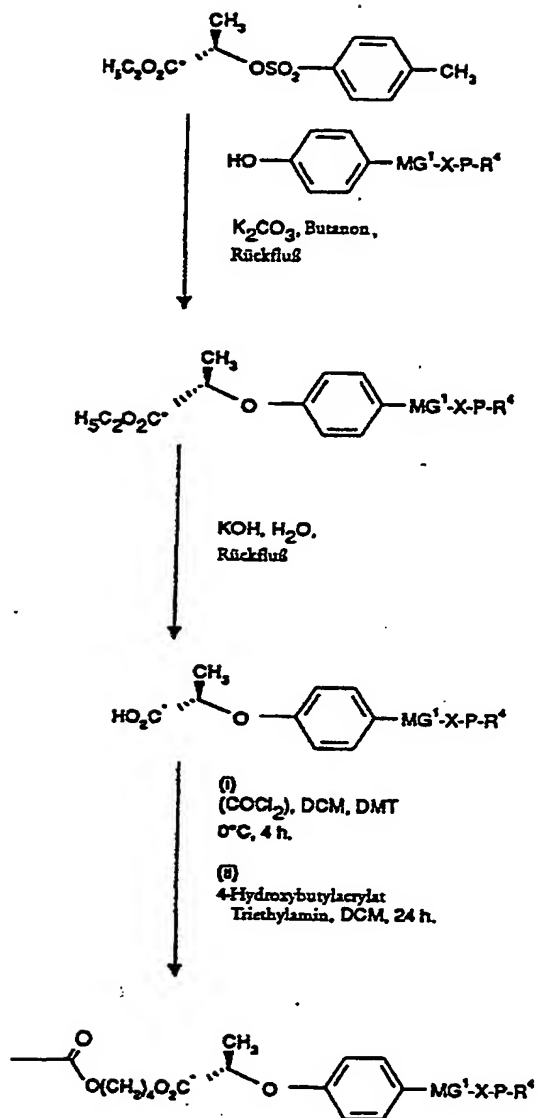
darstellt, werden nach Schema 1 oder 2 hergestellt:

Schema 1

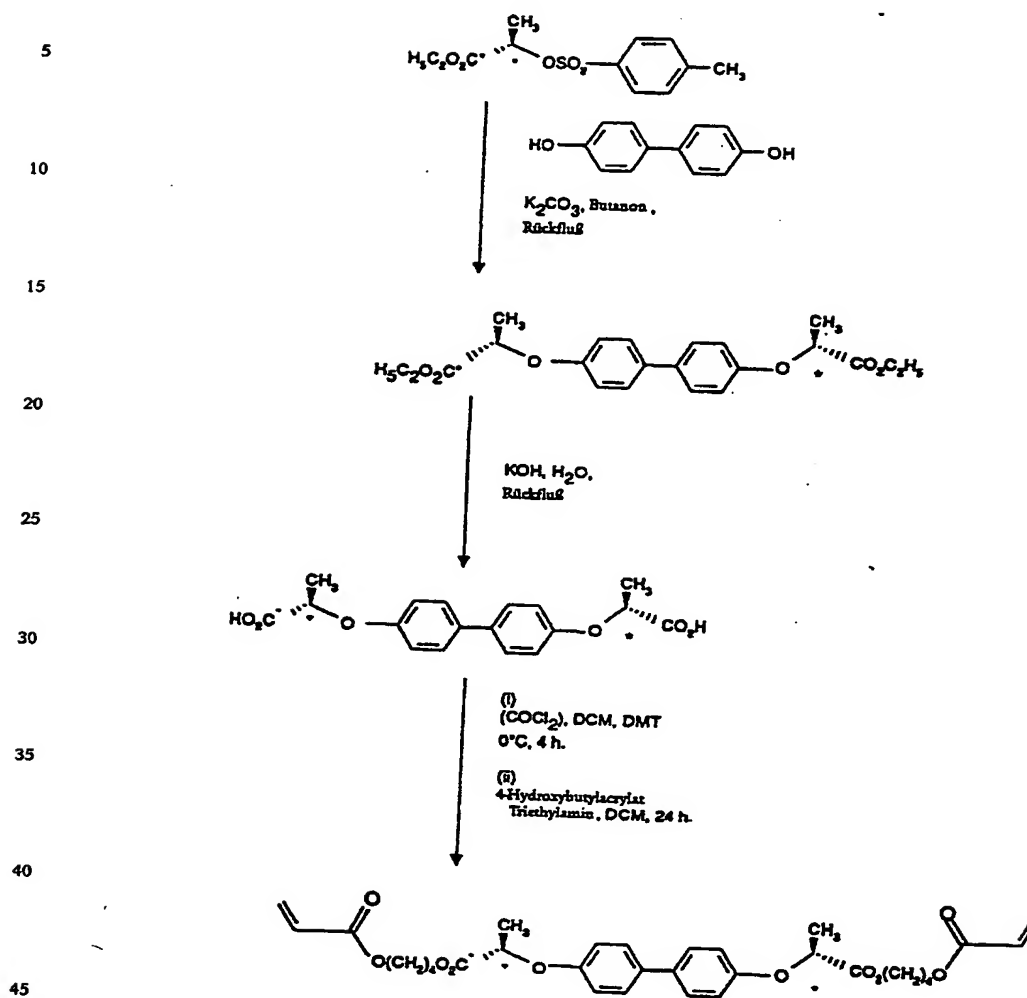




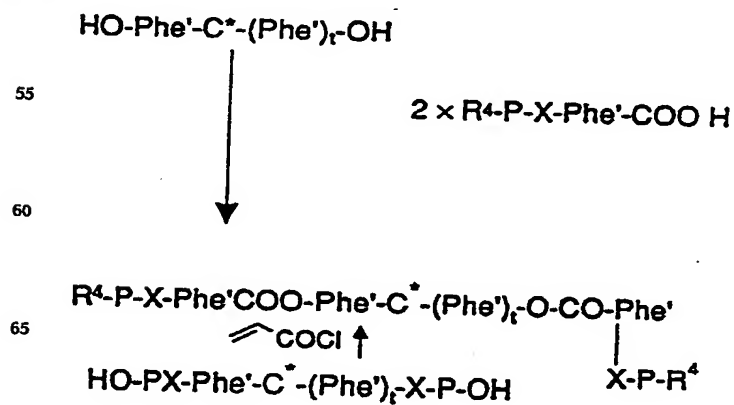
Schema 3



Schema 4

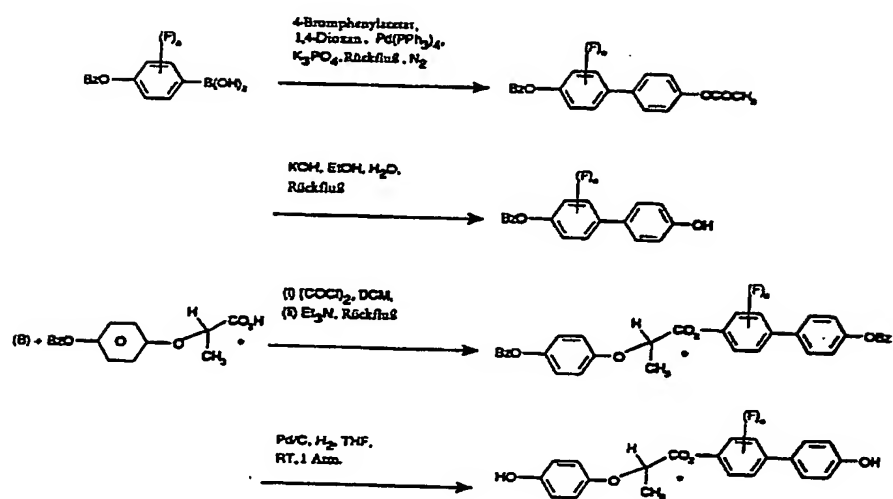


Die Herstellung der erfindungsgemäßen bifunktionellen reaktiven chiralen Verbindungen erfolgt aus den entsprechenden Diolen durch Veretherung oder Veresterung mit geeigneten Acrylaten oder Vinylethern:

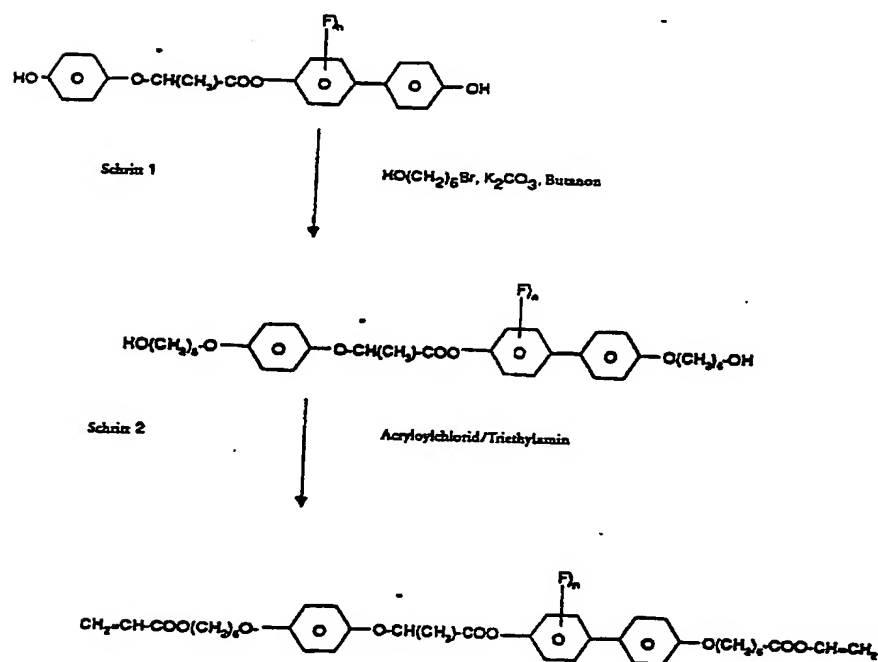


Die entsprechenden Diöle lassen sich nach Schema 5 bis 7 herstellen:

Schema 5



Schema 6



Schema 7

5

10

15

20

25

30

35

40

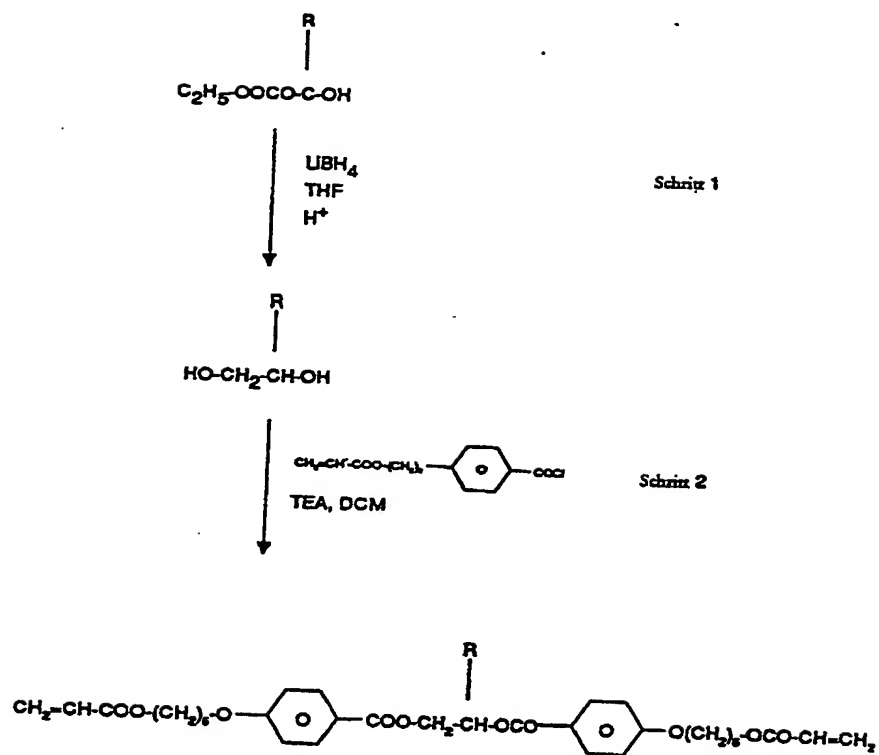
45

50

55

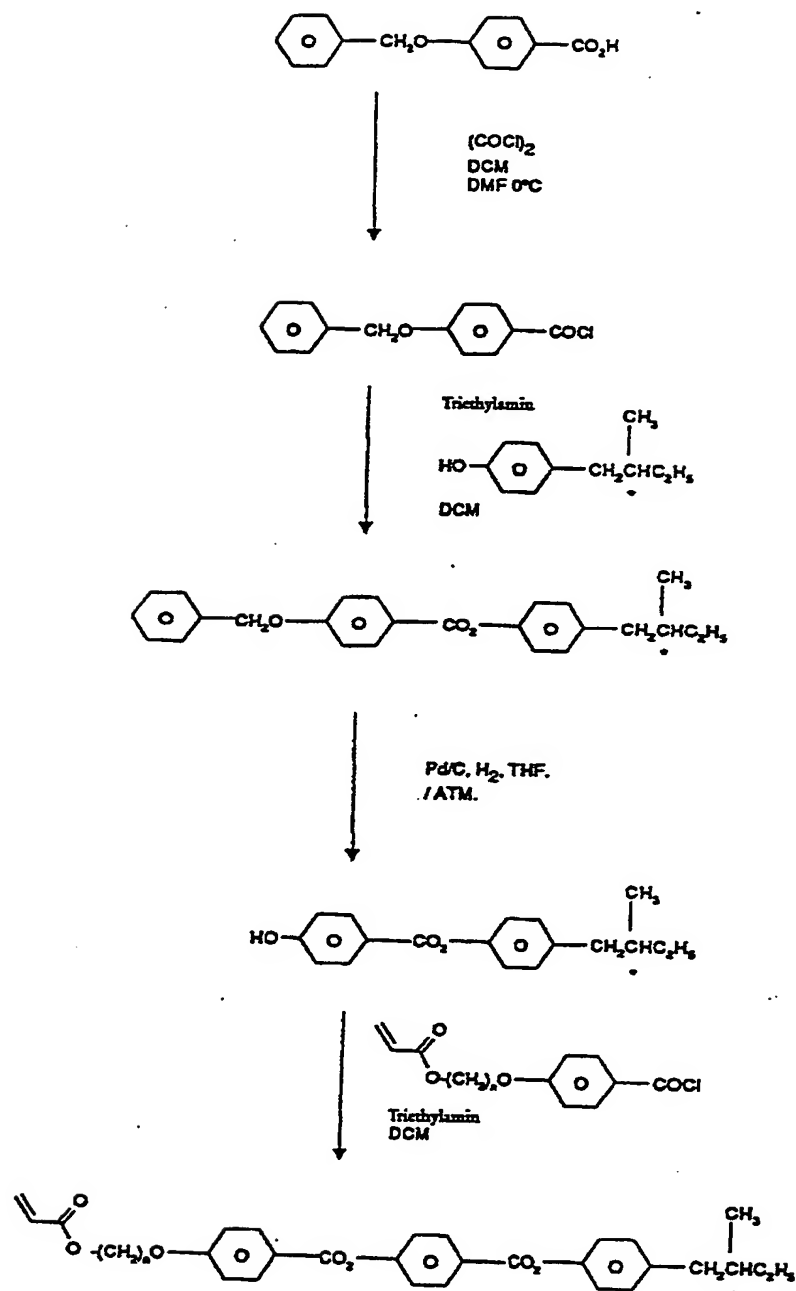
60

65



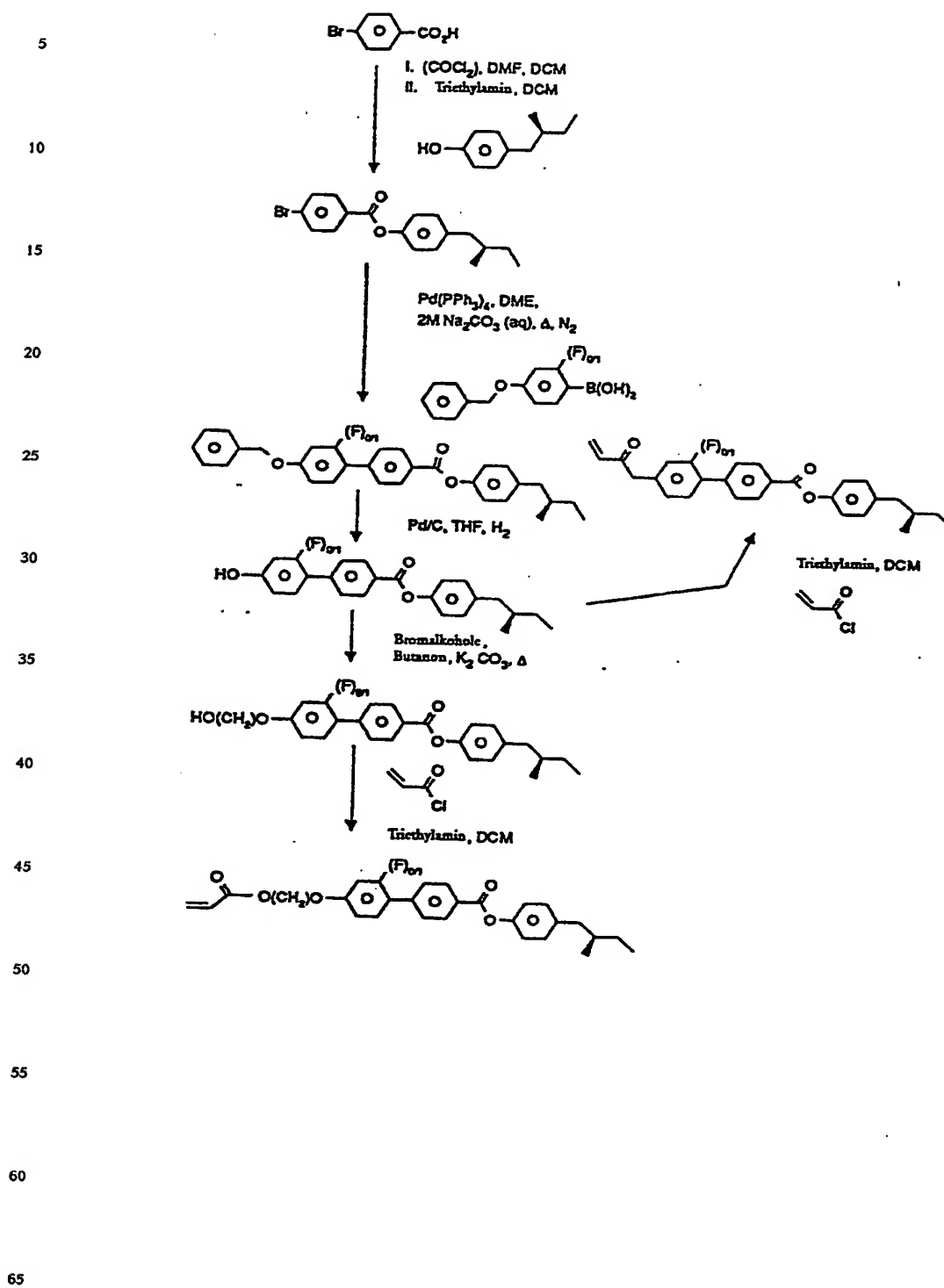


Schema 8

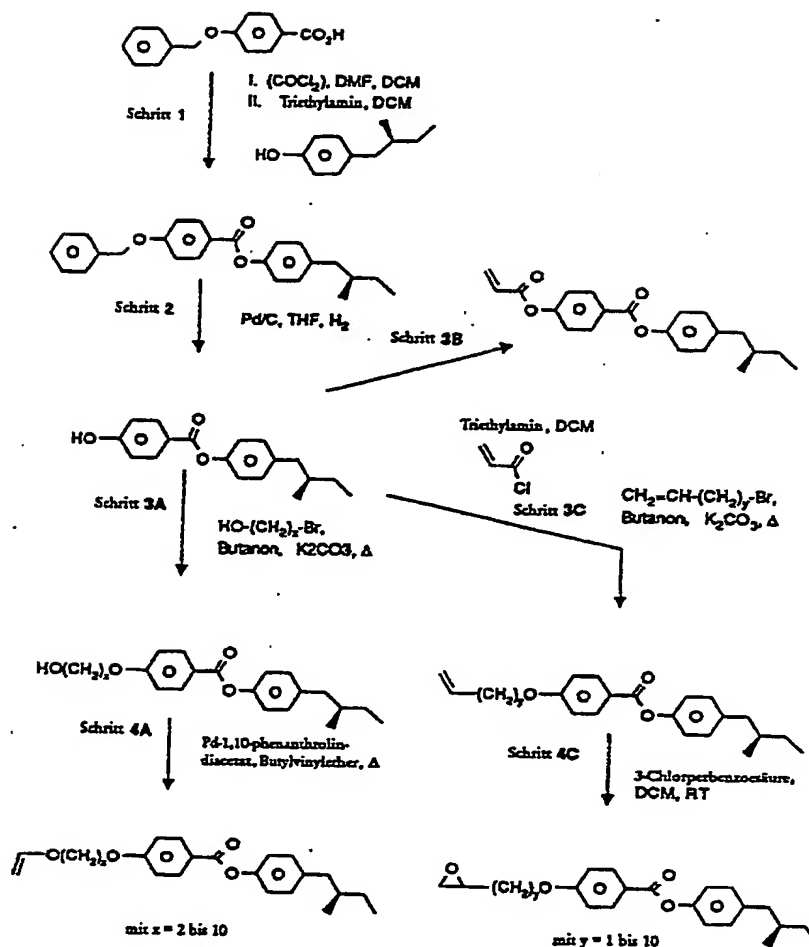


Die Herstellung bevorzugter Verbindungen ist in den folgenden Schemata 9 bis 12 dargestellt, wobei x 2 bis 10, vorzugsweise 6 bedeutet.

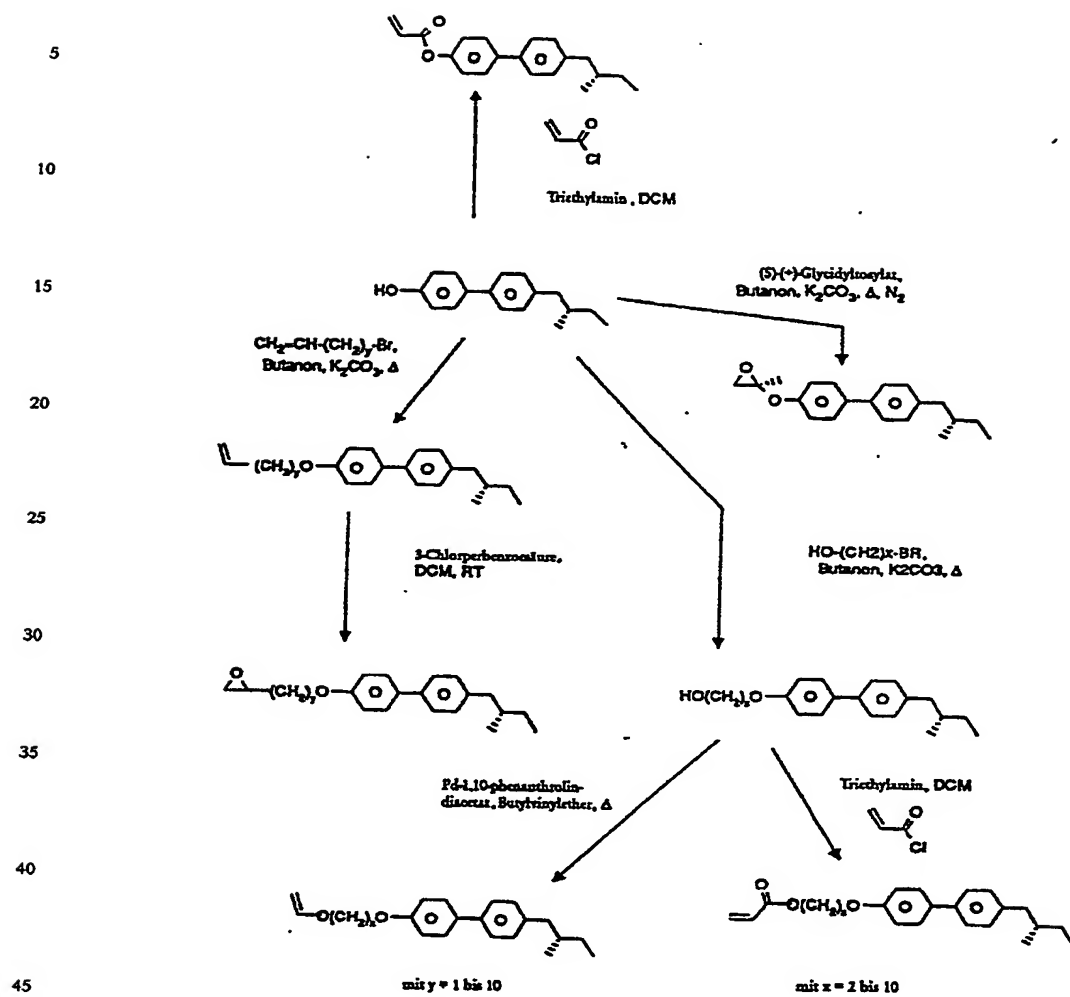
Schema 9



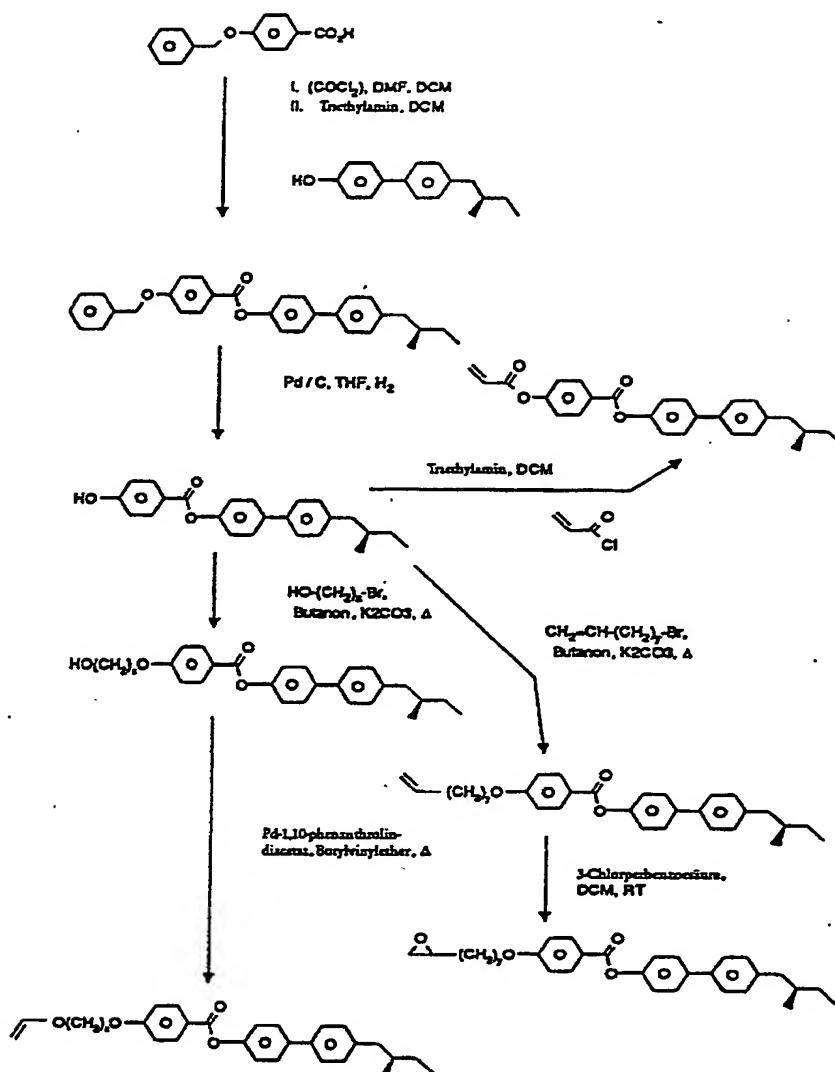
Schema 10



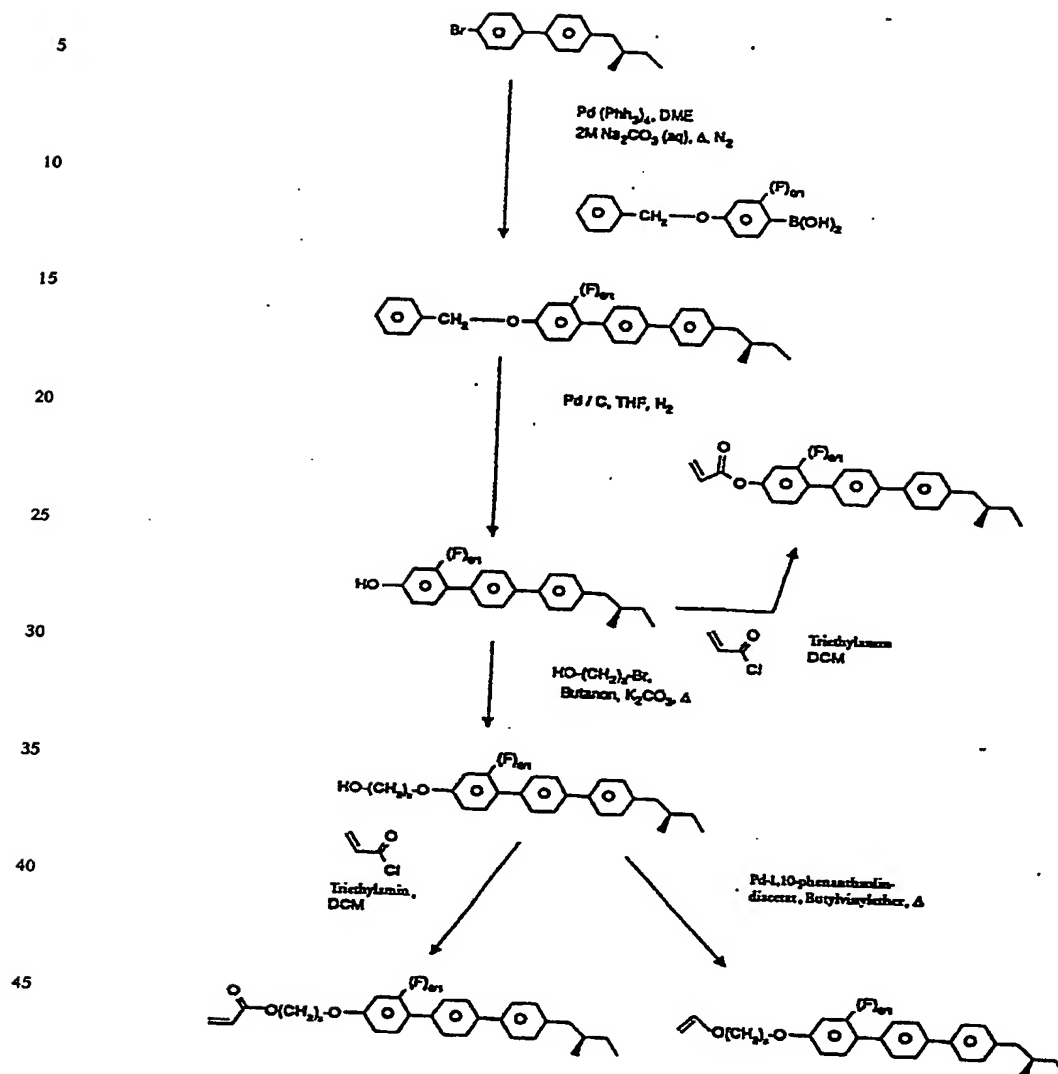
Schema 11



**Schema 12**



Schema 13



Die erfindungsgemäße Anzeige weist zwei einander gegenüberliegende Platten auf, die lichtdurchlässig sind und nachstehend als Träger bezeichnet werden und auf den einander gegenüberliegenden Seiten Elektroden z. B. aus  $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot \text{SnO}_2$  aufweisen. Auf der Elektrode befindet sich eine Orientierungsschicht z. B. aus geriebenem Polyimid oder Polyamid, mit deren Hilfe das erfindungsgemäße flüssigkristalline Material zwischen den Elektroden homogen ausgerichtet werden kann. Die Herstellung der Zelle erfolgt durch Anordnung der so gebildeten und mit Elektroden versehenen Träger und Schließen der Öffnungen z. B. mit einem ringförmigen Glied und Ausfüllen des Raums zwischen den Trägern und dem Ring mit dem erfindungsgemäßen flüssigkristallinen Material. In der Praxis kann man anstelle des gezeigten Rings eine Klebeschicht aus einer Epoxidverbindung verwenden.

Das flüssigkristalline Material läßt sich kapillar in den Raum zwischen zwei mit Elektroden versehenen Trägern einfüllen und wird im Anschluß daran z. B. durch Bestrahlung mit UV-Licht, vorzugsweise in Gegenwart eines Photoinitiators, z. B. des Typs Irgacure®, gehärtet. Eine ebenfalls mögliche, aber weniger ansprechende Methode besteht in der Beschichtung eines Trägers mit dem FK-Material mit anschließender Aushärtung. Die Schicht läßt sich abziehen und zwischen zwei mit Elektroden versehenen Trägern anordnen. Es ist ebenfalls möglich, daß der Träger, auf den das FK-Material aufgetragen wird, eine Elektroden-schicht aufweist, so daß das elektrooptische System durch Auftragen einer zweiten Elektroden-schicht auf die beschichtete und gehärtete Schicht und gegebenenfalls durch Auflegen eines zweiten Trägers erhältlich ist.

Das erfindungsgemäße elektrooptische System kann in Aufsicht oder Durchsicht arbeiten, so daß mindestens

eine Elektrode und, falls vorhanden, der dazugehörige Träger lichtdurchlässig sind. Üblicherweise enthält keines der beiden Systeme Polarisatoren, so daß eine deutlich höhere Lichtdurchlässigkeit erzielt wird, wodurch sich bei der Herstellung dieser Systeme im Vergleich zu herkömmlichen Flüssigkristallsystemen wie z. B. TN- oder STN-Zellen eine beträchtliche technische Vereinfachung ergibt.

Im allgemeinen ist es wünschenswert, einen nematischen Flüssigkristall mit positiver dielektrischer Anisotropie zu verwenden, da diese Mischungen normalerweise in Vorrichtungen zum Einsatz kommen, bei denen es vor allem darauf ankommt, daß eine dünne Schicht aus solch einer Mischung durch elektrisches Schalten homeotrop ausgerichtet wird (Ein-Zustand des Feldes) und daher klar bis durchsichtig erscheint, während der Aus-Zustand normalerweise durch die Ausrichtung innerhalb der Zelle bestimmt wird, die im allgemeinen homogen ist, wodurch entweder ein (leicht streuender) fokal konischer oder (gefärbter) Grandjean-Zustand entsteht. Je nachdem, in welcher Weise die Spannung angelegt oder unterbrochen wird, läßt sich die Flüssigkristallschicht entweder in den gefärbten Grandjean- oder den leicht streuenden fokal konischen Zustand im Aus-Zustand des Feldes schalten. Des weiteren kann durch Zugabe von wenig Flüssigkristall jeder der beiden Zustände unter Bildung einer bistabilen Vorrichtung stabilisiert werden, wobei eine Stufe gefärbt ist (Grandjean-Textur) und die andere im wesentlichen klar oder leicht streuend (fokal konisch) ist. Vor einem schwarzen Hintergrund ist der Kontrast zwischen gefärbt und Schwarz leicht zu erkennen. Die Farbe ist abhängig von der Ganghöhe der cholesterischen Helix entsprechend der Gleichung

$$I_{\max} = \bar{n} P \sin \theta$$

$\bar{n}$  = mittlerer Brechungsindex des FK,  $P$  = Ganghöhe

$\theta$  = Blickwinkel

Die bei Zugabe eines chiralen Dotierstoffes zu einem nematischen Wirt erzielte Ganghöhe hängt von der Polarisierungsfähigkeit der FK-Moleküle ab — je polarisierbarer die Moleküle sind, desto enger ist die erzielte Ganghöhe (höheres Verdrillungsvermögen), so daß bei Verwendung eines nichtpolaren Wirts- die zur Erzeugung einer bestimmten Farbe erforderliche Menge an Dotierstoff stark variieren kann.

Eine weitere Anwendung für dieses "Gemisch" aus chiralen Komponenten besteht darin, sie mit reaktiven Flüssigkristallen (zum Beispiel der Formel II) zu mischen, wodurch sich eine chirale gefärbte reaktive FK-Mischung ergibt, die sich als dünner Film auftragen und mittels UV-Licht zu einem dünnen gefärbten polymeren Film polymerisieren läßt. In der Regel enthält solch eine Mischung 20—30% eines wie oben beschriebenen nichtreaktiven chiralen FK, so daß der Polymergehalt 70—80% beträgt.

Mit zunehmender Schichtdicke der Zelle erhöht sich die Steigzeit, während die Abklingzeit konstant bleibt. Mit zunehmendem Gehalt an Netzwerk-molekülen kommt es zu einer raschen Abnahme der Abklingzeit. Was den Ausschlag gibt, ist folglich nicht die Zellschichtdicke, sondern der mittlere Abstand zwischen den Netzwerk-molekülen. Dies erklärt die kurzen Abklingzeiten im Vergleich zu den Abklingzeiten (mehrere hundert Millisekunden) bei normalen nematischen Zellen. Ganz besonders lassen sich Abklingzeiten von einigen Millisekunden erreichen.

Die neuen chiralen reaktiven flüssigkristallinen Verbindungen und Zusammensetzungen eignen sich hervorragend zur Herstellung von cholesterischen Filmen, die bei verschiedenen optischen und elektrooptischen Anwendungen zum Einsatz kommen können.

Weiterhin sind sie als Farbschichten bei Dekorationsanwendungen einsetzbar. Da sie z. T. ein thermochromisches Verhalten aufweisen, lassen sie sich als Temperaturanzeiger, insbesondere je nach Polymerisationsgrad als reversible oder irreversible Temperaturanzeiger verwenden.

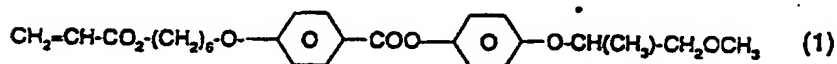
Die Erfindung wird jetzt ausführlicher anhand der folgenden Beispiele zur Herstellung eines erfindungsgemäßen flüssigkristallinen Materials erläutert.

Die mesogenen Phasen werden wie folgt abgekürzt:

K	Kristallin
N	Nematisch
S	Smektisch
BP	Blaue Phase
N*	Chiral nematisch (cholesterisch)
HTP	Helix-Verdrillungsvermögen

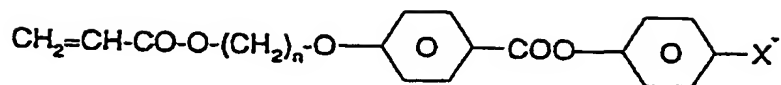
#### Beispiel 1

Die chirale reaktive flüssigkristalline Verbindung (1)

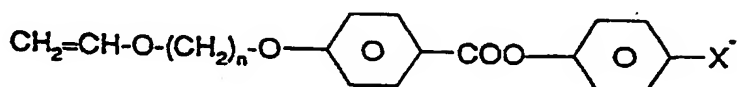


wird nach der in Schema 1 dargestellten Folge von Reaktionsschritten hergestellt.

In Schritt 6 des Schema 1 löst man 1 Mol des in Schritt 5 erhaltenen Phenols und 1,1 Mol Benzoylchlorid in 1 l Dichlormethan. Man versetzt mit 1,1 Mol Triethylamin und rührt 3 Stunden bei Raumtemperatur, K 50,8 (SA-9) I. Analog erhält man:



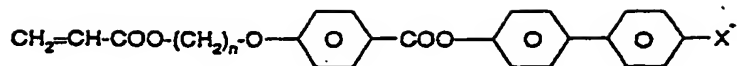
	$\text{X}^-$	$n$	Phasenübergang [°C]
5			
10	$-\text{OCH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{OCH}_3$	4	K 34 I
	$-\text{OCH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{OCH}_3$	2	K 73 I
15	$-\text{OCH}(\text{CH}_3)-\text{C}_6\text{H}_{13}$	6	K 55 ( $S_A-4$ ) I
	$-\text{OCH}(\text{CH}_3)-\text{C}_6\text{H}_{13}$	4	K 30 I
20	$-\text{OCH}(\text{CH}_3)-\text{C}_6\text{H}_{13}$	2	K 65 I
	$-\text{OCH}(\text{CH}_3)-\text{C}_2\text{H}_5$	6	K 67 ( $S_A-8$ ) I
25	$-\text{OCH}(\text{CH}_3)-\text{C}_2\text{H}_5$	4	K 43,5 I
	$-\text{OCH}(\text{CH}_3)-\text{C}_2\text{H}_5$	2	K 64 I
30			
	$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{C}_2\text{H}_5$	6	K 35 ( $S_A-8$ ) I
35	$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{C}_2\text{H}_5$	5	K 38 ( $S_A + 1.5$ ) I
	$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{C}_2\text{H}_5$	4	K 44 I
40	$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{C}_2\text{H}_5$	3	K 48 I
	$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{C}_2\text{H}_5$	2	K 51 I



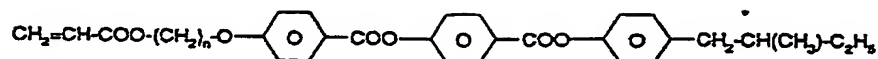
	$\text{X}^-$	$n$	Phasenübergang [°C]
50			
55	$-\text{OCH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{OCH}_3$	6	
	$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{C}_2\text{H}_5$	6	K 52 ( $S_A 31.8N^* 37,6$ ) I
60	$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{C}_2\text{H}_5$	4	
	$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{C}_2\text{H}_5$	2	

65



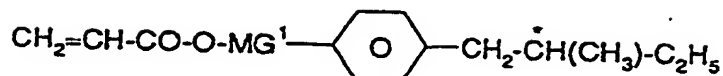


$\text{X}^*$	n	Phasenübergang [°C]	
$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{C}_2\text{H}_5$	6	K 81 (S 65) N° 131 BP 131,3 I	5
$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{C}_2\text{H}_5$	5	K 74 (S 59,3) N° 138,8 BP 139,2	10
$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{C}_2\text{H}_5$	4	K 89,5 (S 56,5) N° 135,3 BP 135,9 I	15
$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{C}_2\text{H}_5$	3	K 87 (S 60) N° 142,8 BP 143,2	20
$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{C}_2\text{H}_5$	2	K 86 (S 55,7) N° 125,2 BP 125,7 I	25
$-\text{OCH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{OCH}_3$	6		25



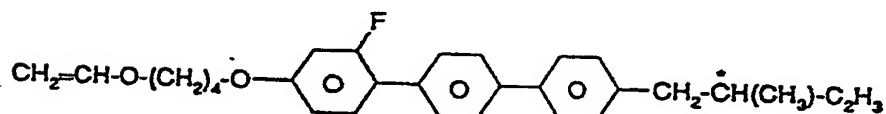
(nach Schema 8 hergestellt)

n	Phasenübergang [°C]	
2		
4		
6	K 83 S <sub>A</sub> 108,8 N° 139,5 BP 139,8 I	30
		35
		40
		45
		50
		55
		60
		65



(nach Schemata 9 bis 12 hergestellt)

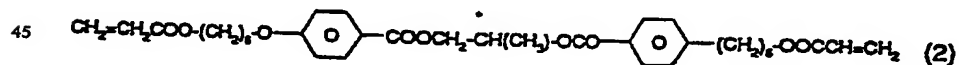
MG <sup>1</sup>	Phasenübergang	HTP
	K 94 (S 79) S <sub>A</sub> 143 N° 154 BP 154.7 I	4,31
	K 126 N° 221.9 (BP 220) I	4,63
	K 43 (N° 18) I	6,95
	K 38 I	6,80
	K 109 N° 204 I	5,19



(nach Schema 13 hergestellt)  
K 67,4 S<sub>A</sub> 92 N° 135 I

#### Beispiel 2

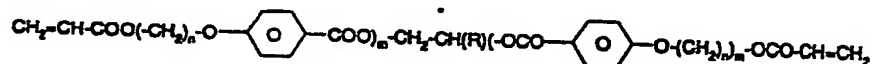
Die chirale reaktive flüssigkristalline Verbindung (2)



wird nach der in Schema 7 dargestellten Folge von Reaktionsschritten hergestellt und weist die Phasenfolge K 31 I auf.

DCM steht für Dichlormethan.

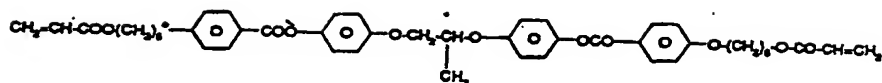
In Schritt 2 des Schemas 7 tropft man 2,2 Mol Triethylamin zu einer Lösung aus 1 Mol (S)-(-)-1,2-Propandiol und 2,1 Mol p-(Acryloyloxyhexyloxy)benzoylchlorid in 2 l Dichlormethan. Man rührt 4 Stunden bei Raumtemperatur. Nach wäßriger Aufarbeitung und Säulenchromatographie erhält man (2).



60

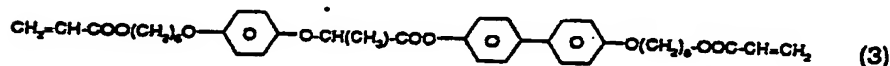
n	m	R
6	1	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , K 59.1 I
-	0	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> flüssig

65



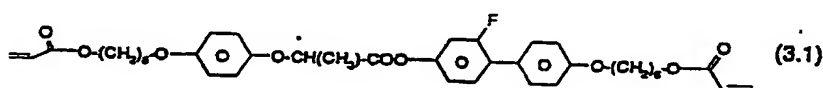
Beispiel 3

Die chirale reaktive flüssigkristalline Verbindung (3)



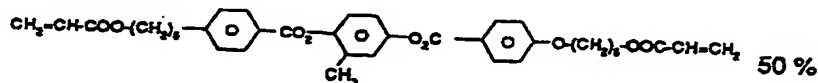
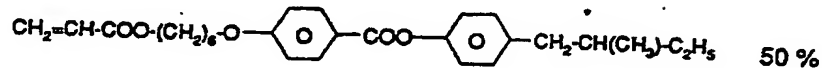
wird nach der in Schemata 5 und 6 dargestellten Folge von Reaktionsschritten hergestellt.

In Schritt 2 des Schemas 6 tropft man 2,2 Mol Triethylamin zu einer Lösung aus dem im Schritt 1 des Schemas 6 erhaltenen Ester und 2,1 Mol Acryloylchlorid in 2 l Dichlormethan. Man rührt 4 Stunden bei Raumtemperatur. Nach wäßriger Aufarbeitung und Säulenchromatographie erhält man (3). Die folgende Verbindung erhält man in analoger Weise.



Beispiel 4

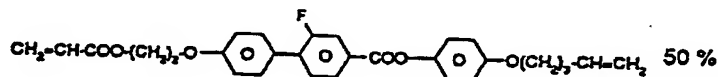
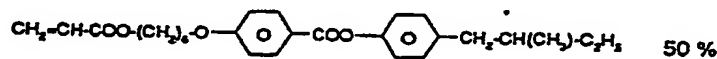
Man formuliert eine Mischung bestehend aus



Sie weist K 40 Ch 59 I auf und besitzt ein selektives Reflexionsmaximum bei einer Wellenlänge von 580 nm. Man gibt 0,467 Gew.-% eines Photoinitiators (mit dem Code KB 1) zu, richtet die erhaltene Mischung aufgeriebenem PVA mit 0,5 Gew.-% 16 µm langen Abstandshaltern in einer Richtung aus, photopolymerisiert bis zur vollständigen Polymerisation, wobei ein chirales polymeres Netzwerk mit einem selektiven Reflexionsmaximum von 580 nm entsteht.

Beispiel 5

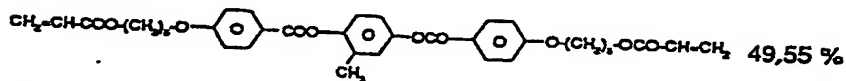
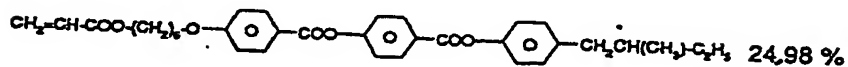
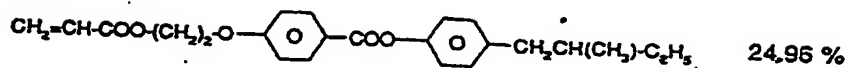
Man formuliert eine Mischung bestehend aus



Diese Mischung weist K 16 Ch 62 I auf, reflektiert selektiv bei 580 nm und wird vor der Photopolymerisation wie in Beispiel 4 gezeigt ausgerichtet.

Beispiel 6

Man formuliert eine Mischung bestehend aus



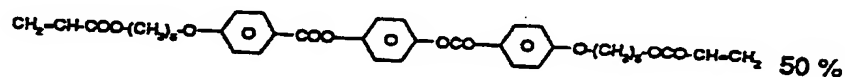
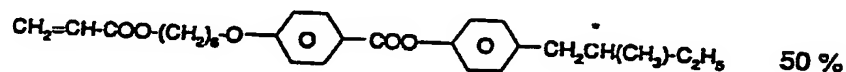
Photoinitiator.

0,5 %

Sie weist K 52—68 Ch 90-5 I auf und erscheint grün.

#### Beispiel 7

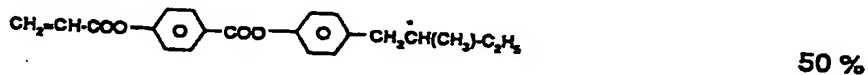
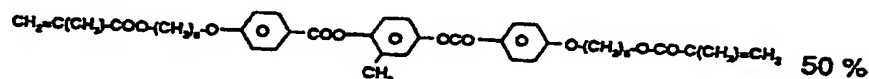
Man formuliert eine Mischung bestehend aus



Sie erscheint grün.

#### Beispiel 8

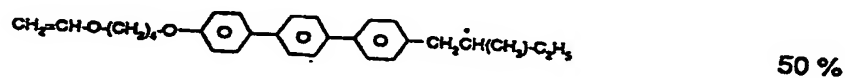
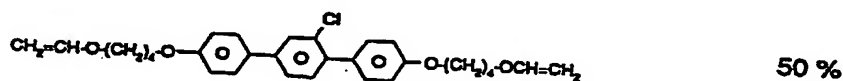
Man formuliert eine Mischung bestehend aus



Sie weist K 45 N\* 61 I auf,  $\lambda_{\text{max}} = 530 \text{ nm}$ , läßt sich auf Raumtemperatur unterkühlen und kristallisiert langsam innerhalb von 3 Tagen.

#### Beispiel 9

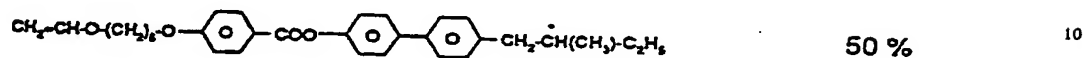
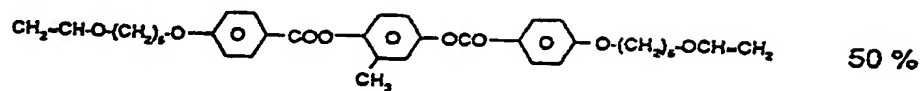
Man formuliert eine Mischung bestehend aus



Sie weist K 38—68 (N\* 60) I auf,  $\lambda_{\text{max}} = 540 \text{ nm}$ , läßt sich auf Raumtemperatur unterkühlen und kristallisiert langsam innerhalb von 3 Tagen.

## Beispiel 10

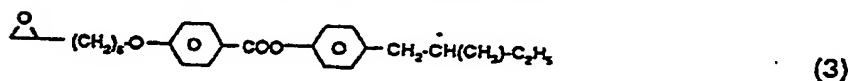
Man formuliert eine Mischung bestehend aus



Sie weist K 41 N\* 89 I auf,  $\lambda_{\text{max}} = 580 \text{ nm}$ , läßt sich auf  $0^\circ\text{C}$  unterkühlen und kristallisiert über Nacht. 15

## Beispiel 11

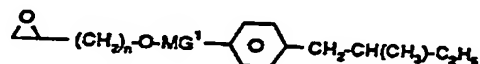
Die chirale reaktive flüssigkristalline Verbindung (3)






wird nach der Folge von Reaktionsschritten in Schema 10 hergestellt.

In Schritt 4C des Schema 10 löst man 1 Mol des in Schritt 3C erhaltenen 4-Oct-7-enylbenzoesäure-4-(2-methylbutyl)phenylesters und 1,1 Mol 3-Chlorperbenzoesäure in 1 l Dichlormethan und rührt 3 Stunden bei Raumtemperatur. Das entstehende Produkt zeigt K 29 (N\* 26,3) I und HTP = 4,56. 25

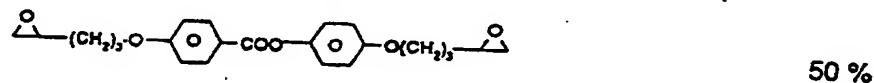
Analog erhält man:



n	MG <sup>1</sup>	Phasenübergänge (°C)	HTP	
1		K 67 I	5.73	40
3		K 48 I	6.25	
6		K 74 (S <sub>1</sub> 41 S <sub>2</sub> 65) N* 157.4 BP 157.7 I	4.21	45

## Beispiel 12

Man formuliert eine Mischung bestehend aus

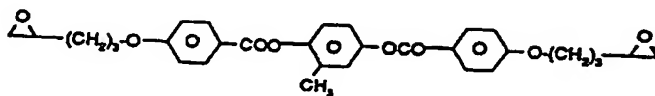


Sie weist K 50—55 (N\* 44,7) I auf,  $\lambda_{\text{max}} = 530 \text{ nm}$ , läßt sich auf Raumtemperatur unterkühlen und kristallisiert langsam innerhalb von 3 Tagen. 65

## Beispiel 13

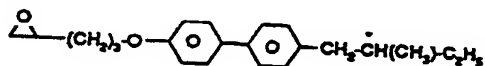
Man formuliert eine Mischung bestehend aus

5



50 %

10



50 %

15

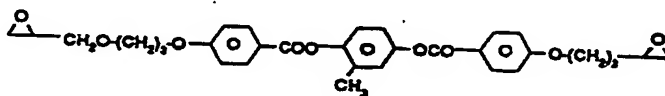
Sie weist K 42—75 N\* 85—89 I auf,  $\lambda_{\max} = 530-540$  nm, läßt sich auf Raumtemperatur unterkühlen und kristallisiert über Nacht.

## Beispiel 14

20

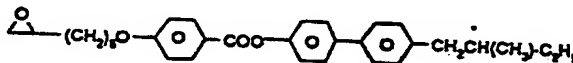
Man formuliert eine Mischung bestehend aus

25



50 %

30



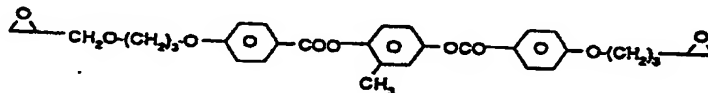
50 %

35

Sie weist K 49 N\* 135,4 I auf,  $\lambda_{\max} = 620$  nm, läßt sich auf Raumtemperatur unterkühlen und kristallisiert über Nacht.

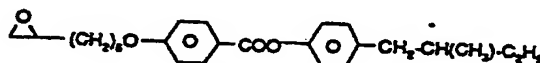
## Beispiel 15

40



50 %

45



50 %

50

Sie weist K 21 N\* 53 I auf,  $\lambda_{\max} = 515$  nm, läßt sich auf Raumtemperatur unterkühlen ohne zu kristallisieren.

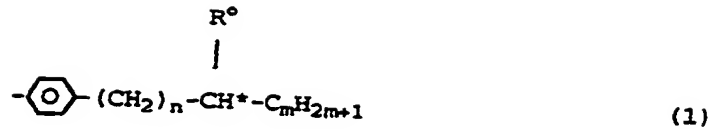
## Patentansprüche

55

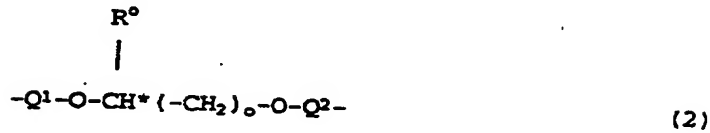
1. Flüssigkristallines Material in Form eines anisotropen Gels aus einem polymerisierten monotropen oder enantiotropen flüssigkristallinen Material und einem niedermolekularen flüssigkristallinen Material, wobei das polymerisierte Material a) ein permanent orientiertes Netzwerk im niedermolekularen flüssigkristallinen Material b) bildet, dadurch gekennzeichnet, daß das polymerisierte Material a) durch (Co)polymerisation einer chiralen, polymerisierbaren Verbindung erhältlich ist.
2. Flüssigkristallines Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Material a) um ein polymerisiertes flüssigkristallines Material mit einem Strukturelement ausgewählt aus den Formeln 1 bis 4 handelt:

60

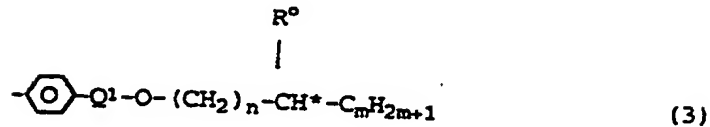
65



5



10



15



25

worin

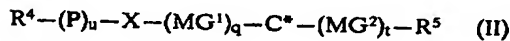
 $\text{R}^\circ$   $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ , F, Cl, CN oder  $\text{CF}_3$ ,

30

 $\text{Q}^1$  und  $\text{Q}^2$  jeweils unabhängig CO oder eine Einfachbindung, $n$  0, 1 oder 2, $m$  eine ganze Zahl zwischen 1 und 10 und $o$  1, 2 oder 3 bedeuten.

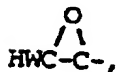
3. Flüssigkristallines Material nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Material a) aus einer chiralen, polymerisierbaren Verbindung der Formel I

35



erhältlich ist, worin

40

 $\text{R}^4$   $\text{CH}_2=\text{CW}-\text{COO}-$ ,

45

 $\text{HWN}-$ ,  $\text{CH}_2=\text{CH}-$ , $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-$  oder  $\text{HS}-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_m-\text{COO}$  mit W gleich H, Cl oder Alkyl mit 1–5 C-Atomen und  $m$  gleich 1–7,

50

 $\text{P}$  Alkylen mit bis zu 12 C-Atomen, wobei eine oder mehrere nichtbenachbarte  $\text{CH}_2$ -Gruppen auch durch  $-\text{O}-$  ersetzt sein können, $\text{X}-\text{O}-$ ,  $-\text{S}-$ ,  $-\text{COO}-$ ,  $-\text{OCO}-$  oder eine Einfachbindung, $\text{R}^5$  einen gegebenenfalls durch Halogen einfach oder mehrfach substituierten Alkylrest mit bis zu 15 C-Atomen bedeuten, wobei eine oder mehrere  $\text{CH}_2$ -Gruppen in diesen Resten jeweils unabhängig voneinander auch derart durch  $-\text{O}-$ ,  $-\text{S}-$ ,  $-\text{CO}-$ ,  $-\text{OCO}-$ ,  $-\text{CO}-\text{O}-$  oder  $-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-$  ersetzt sein können, daß Sauerstoffatome nicht direkt miteinander verknüpft sind, oder  $\text{R}^5$  kann auch eine der für  $\text{R}^4-(\text{P})_u-\text{X}$ -angegebenen Bedeutungen besitzen,

55

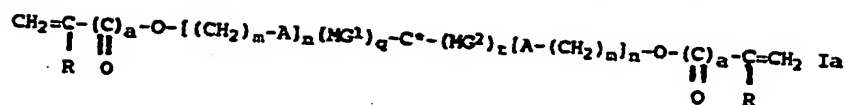
 $\text{MG}^1$  und  $\text{MG}^2$  jeweils unabhängig ein aromatisches Ringsystem oder eine mesogene Gruppe aus zwei oder mehr, gegebenenfalls durch Brückengruppen verknüpften Ringsystemen,

60

 $\text{C}^*$  eine optisch aktive Gruppe, $q$  und  $t$  jeweils unabhängig 0 oder 1 und $u$  0 oder 1 bedeuten.

4. Flüssigkristallines Material nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Material a) aus einem Bisacrylat oder Bisvinylether der Formel Ia

65



erhältlich ist, worin

R H, CH<sub>3</sub> oder Cl,

A -O-, -CO-O-, -O-CO- oder eine Einfachbindung,

a 0 oder 1,

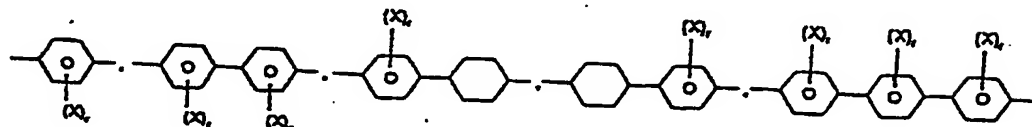
C\* eine aus den Strukturelementen 2 und 4 ausgewählte optisch aktive Gruppe bedeuten,

q und t die angegebene Bedeutung besitzen,

s eine ganze Zahl zwischen 1 und 6 und

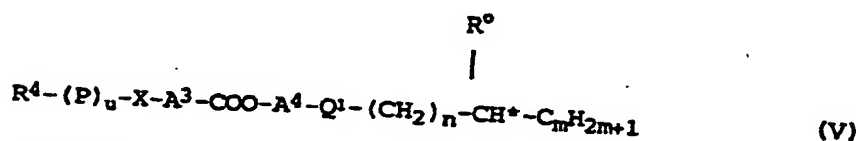
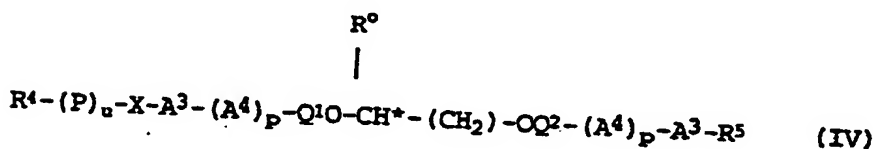
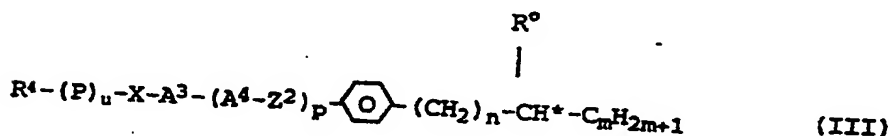
n und m ganze Zahlen zwischen 0 und 20 bedeuten,

MG<sup>1</sup> und MG<sup>2</sup> aus



mit X gleich CN oder F und r gleich 0, 1 oder 2, ausgewählt sind.

5. Flüssigkristallines Material nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Material a) durch (Co)polymerisation mindestens einer chiralen Verbindung ausgewählt aus den Formeln III bis V



erhältlich ist, worin

R<sup>0</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, P, X, O, Q<sup>1</sup>, Q<sup>2</sup>, n, u und m die angegebene Bedeutung besitzen,

R<sup>3</sup> die für R<sup>1</sup> angegebene Bedeutung besitzt,

A<sup>3</sup> und A<sup>4</sup> die für A<sup>1</sup> angegebene Bedeutung besitzen,

Z<sup>2</sup> die für Z<sup>1</sup> angegebene Bedeutung besitzt und

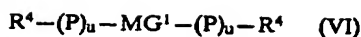
p 0, 1 oder 2 bedeutet.

6. Flüssigkristallines Material nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Material a) durch Polymerisation mindestens einer chiralen mesogenen Verbindung erhältlich ist, worin R<sup>0</sup> CH<sub>3</sub> oder C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> bedeutet.

7. Anzeigezelle aus zwei lichtdurchlässigen einander gegenüberliegenden Platten als Träger, die auf den sich gegenüberliegenden Vorderseiten mit einer Elektrode aus lichtdurchlässigem Material versehen sind, wobei die Elektrode eine Orientierungsschicht und eine zwischen den Plattenenden befindliche Dichtungsmasse aufweist und in den Raum zwischen den Platten und der Dichtungsmasse ein flüssigkristallines Material eingebracht wird, dadurch gekennzeichnet, daß das flüssigkristalline Material aus mindestens zwei verschiedenen flüssigkristallinen Materialien wie in Ansprüchen 1—6 angegeben besteht.

8. Copolymerisierbares Vorstufenmaterial aus mindestens einer bifunktionellen reaktiven achiralen Verbindung der Formel VI





worin

$R^4$ ,  $P$  und  $u$  die oben angegebene Bedeutung besitzen und

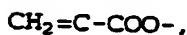
$MG^1$  eine mesogene Gruppe ist,

und mindestens einer einfach reaktiven chiralen Verbindung der Formel I, vorzugsweise ausgewählt aus den Formeln III bis V.

9. Copolymerisierbares Material nach Anspruch 8 aus mindestens einer bifunktionellen reaktiven achiralen Verbindung der Formel III und mindestens einer reaktiven chiralen Verbindung der Formel I, worin  $R^4$  einen Acrylatrest der Formel

W

|



worin W die in Anspruch 3 angegebene Bedeutung besitzt.

10. Copolymerisierbares Material nach Anspruch 8 aus mindestens einer Verbindung der Formel III und mindestens einer Verbindung der Formel I, worin  $R^4$  einen Vinyletherrest der Formel  $CH_2=CH-O-$  bedeutet.

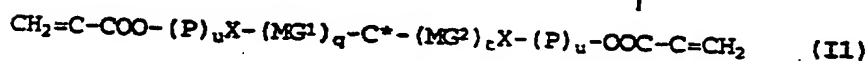
11. Bifunktionelle reaktive chirale Verbindung der Formel II,

W

|

W

|



worin W, P, X,  $MG^1$ ,  $MG^2$ , q, u und t die angegebene Bedeutung besitzen und

$C^*$  eine optisch aktive Gruppe ist und aus den Strukturelementen 2 und 4 ausgewählt ist.

12. Chirale polymerisierbare Verbindung der Formel I2



worin P, X,  $MG^1$ ,  $MG^2$ ,  $C^*$ ,  $R^5$  und t die angegebene Bedeutung besitzen.

13. Cholesterischer Film, der durch folgende Schritte erhältlich ist:

- Ausrichtung des copolymerisierbaren Vorstufenmaterials nach Ansprüchen 8 bis 10 oder einer bifunktionellen reaktiven chiralen Verbindung der Formeln II oder I2 im monomeren Zustand in Gegenwart eines UV-Initiators und gegebenenfalls eines Zusatzstoffes und
- in-situ-UV-Polymerisation des erhaltenen ausgerichteten Vorstufenmaterials.

14. Reaktive chirale Verbindung der Formel I3



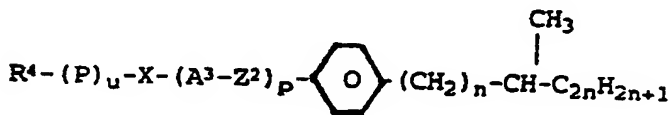
worin

P, X,  $MG^1$ ,  $Q^1$ ,  $Q^2$  und  $R^5$  die angegebene Bedeutung besitzen und  $R^4$   $CH_2=C-COO-$  oder  $CH_2=CH-O-$  bedeutet.

15. Reaktive chirale Verbindungen der Formel 13, worin  $Q^1$  und  $Q^2$  Einfachbindungen darstellen.

16. Monofunktionelle reaktive Verbindungen der Formel I3 nach Ansprüchen 14 oder 15, worin  $R^5$  Alkyl oder Alkenyl mit bis zu 15 C-Atomen bedeutet.

17. Monofunktionelle reaktive Verbindungen der Formel IIIa



worin

$R^4$ , P, X,  $A^3$ ,  $Z^2$ , u und n die angegebene Bedeutung besitzen,

p 1 oder 2 und

m eine ganze Zahl zwischen 2 und 10 bedeuten.

18. Monofunktionelle reaktive Verbindung der Formel IIIa, worin

n 1 und

m 2 bedeuten.